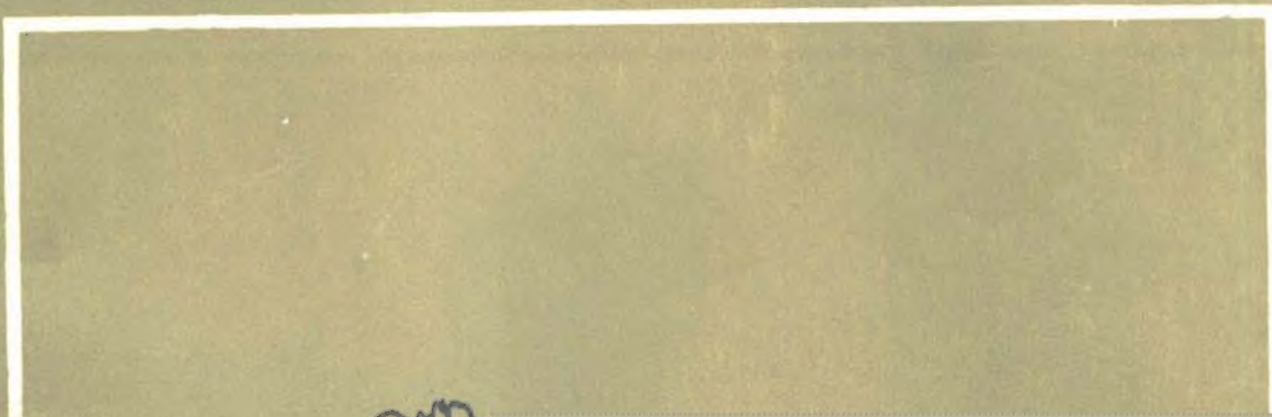
红外光谱

在有机化学和药物化学中的应用

谢晶曦 编著



红 外 光 谱

在有机化学和药物化学中的应用

谢晶曦 编著

科 学 出 版 社
1 9 8 7

内 容 简 介

红外光谱在有机化合物的分析、合成和分子结构研究等领域中有着广泛的应用。红外分光光度计已成为化学实验室中必备的仪器。

本书共分十八章，扼要介绍红外光谱的基本原理、仪器构造、常规应用、谱图分析及近十多年来的进展。论述了各类有机化合物官能团吸收峰的位置和特征。每一类化合物均列有大量数据供分析谱图时参考。为便于学习掌握和实际应用，每章都列举实例进行讨论。

本书是在总结实践经验的基础上编写的，内容偏重于红外光谱图的分析。书中收集的图谱和数据大多取自国内开发的新药、中草药中新的活性物质和有代表性的有机化合物。

本书可供从事有机化学、药物化学、植物化学、生物化学、农业化学和化学工业等方面的科技人员和大专院校有关专业师生参考。

红 外 光 谱

在有机化学和药物化学中的应用

谢晶曦 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1987年11月第一版　开本：787×1092 1/16

1987年11月第一次印刷　印张：25 1/4

印数：精 1—1,350　插页：精 2

平 1—2,600　字数：578,000

统一书号：13031·3922

本社书号：4941·13—4

定价：布脊精装 7.50 元

平　　装 6.00 元

序　言

二十世纪初叶 Coblentz 发表了一百多个有机化合物的红外光谱图，给有机化学家提供了鉴别未知化合物的有力手段。到四十年代红外光谱技术得到了广泛的研究和应用。以后又在天然产物的化学研究中取得了卓越的成效，不仅解决了许多复杂的分子结构，而且推进了天然产物的全合成。五十年代美国杰出化学家 Woodward 在他合成降压药利血平的论文中，红外光谱图竟达 35 帧之多。他曾对红外光谱作过这样的评价："不管反应所得到的混合物纯度多么差，或生成预期产物的希望何等渺茫，如果采用红外光谱对它们作常规检测，往往会对重大的发现提供某些线索，这是其它方法难以胜任的，…"。可见当时红外光谱技术在合成化学领域中曾起到何等重大的作用。

当今红外分光光度计的分辨率越来越高，描记速度加快，检测的波数范围扩展到 10,000—200 厘米$^{-1}$，连有计算机和数据处理库，能进行谱线的相减或累加，使检测样品量少至微克级。

现在，红外分光光度计已是一般化学实验室必备的仪器。红外光谱提供的某些信息最为简捷可靠。例如检测样品中有无羰基及其归属于哪一类（酸酐、酯、醛、酮或酸）是其它光谱技术难以替代的。因此对从事以有机化合物为研究对象的化学工作者来说，红外光谱学是必需熟悉和掌握的一门重要光谱知识。

本书共分十八章，扼要介绍红外光谱的基本原理、仪器构造与新的进展，以及红外光谱的应用，并列举实例。本书着重阐述谱图的解析，对可能遇到的一些问题结合我们工作中的体会作了讨论。为使分析谱图时查阅方便，将各类官能团特征峰数据以表格形式列出。从第五章开始以各类有机化合物官能团特征峰波数大小为顺序编排。每一章节都对所讨论官能团的特征峰作了详细的论述，并就如何区分同一频率范围内出现的不同官能团作了一些经验性的探讨。书中附有国内新开发的药物或有生物活性的化合物的光谱图、还列有大量天然产物主要官能团的数据。

本书在编写过程中曾得到梁晓天教授及吴寿金、王绪明和刘延泽等同志的支持、帮助；特别是梁晓天教授热忱审阅初稿，提出许多宝贵意见，在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于本人的水平和经验有限，书中难免有不足和错误之处，谨希读者批评指正。

作　者

目　录

第一章 红外光谱的基本原理

1-1 光的性质

光是一种电磁波，它在电场和磁场二个正交面内波动前进. 二个波峰或波谷之间的距离为波长，以“λ”表示.

电磁波包括波长短至 0.1 毫微米的 X 射线到长达 10^6 厘米的无线电波. 其中波长为 0.75 微米到 200 微米，即从可见光区外延到微波区的一段电磁波称红外光. 红外光通常以微米为单位（μm 或 μ = micrometer）. 1 微米等于 10^{-4} 厘米（$1\mu m = 10^{-4}cm$），因此，红外光波长以厘米为单位时，其倒数 $\left(\frac{1}{\lambda\,(\text{厘米})}\right)$ 就是 1 厘米内的波数（$\tilde{\nu}$），所以波数的单位是厘米$^{-1}$（cm^{-1}）. 红外光既可以波长（λ），也可以波数（$\tilde{\nu}$）表示，二者关系如（1.1）式所示.

$$\tilde{\nu}(cm^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda\,(\mu m)} \tag{1.1}$$

例如红外光波长 5 微米（μm 或 μ）相当于波数 2000 厘米$^{-1}$（cm^{-1}）.

由于光的能量与频率有关，因此红外光也可以频率为单位. 频率（ν 或 f）是每秒内振动的次数. 频率、波长和波数的关系是，

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \tilde{\nu}\cdot c \tag{1.2}$$

式中 c 为光速，是常数（3×10^{10} 厘米/秒）；λ 是波长（微米）；ν 是频率（秒$^{-1}$）；$\tilde{\nu}$ 是波数（厘米$^{-1}$）.

由于波数是频率被一个定值（光速）除的商值，因此红外光谱中常将波数迳称为频率.

光既有波的性质，又有微粒的性质. 可将一束光看作高速波动的粒子流，最小单位为光子. 根据爱因斯坦-普朗克关系式，一定波长或频率的单色光束中每个光子具有能量 E，

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} = h\cdot\frac{c}{\lambda} \tag{1.3}$$

式中 h 为普朗克常数，等于 6.63×10^{-34} 焦耳·秒或 6.63×10^{-27} 尔格·秒[1].

按（1.3）式可以算出波长 2μm（5000 厘米$^{-1}$）的红外光子能量为 6.63×10^{-27}（尔格·秒）$\times\frac{3\times10^{10}\,\text{厘米/秒}}{2\times10^{-4}\,\text{厘米}} = 9.95\times10^{-13}$ 尔格.

同理波长 10 微米（1000 厘米$^{-1}$）的红外光子的能量仅 1.99×10^{-13} 尔格. 可见波长短，能量大. 波长长，能量小.

1）按“法定计量单位”规定，“尔格”为非许用单位，1 尔格 = 10^{-7} 焦耳，余同.

1-2 分子光谱的种类

有机分子同其它物质一样始终处于不停的运动之中。分子在空间自由移动需要的能量为移动能。沿重心轴转动的能量为转动能，约 0.1—0.001 千卡[1)]/摩尔。二个以上原子连接在一起，它们之间的键如同弹簧一样振动，所需能量为振动能，约 5 千卡/摩尔。此外分子中的电子从各种成键轨跃入反键轨所需能量为电能，约 100 千卡/摩尔。

分子在未受光照射之前，以上描述的诸能量均处于最低能级，称之为基态。当分子受到红外光的辐射，产生振动能级的跃迁，在振动时伴有偶极矩改变者就吸收红外光子，形成红外吸收光谱。若用单色的可见光照射(今采用激光，能量介于紫外光和红外光之间)，入射光被样品散射，在入射光垂直面方向测到的散射光，构成拉曼光谱。

红外光谱根据不同的波数范围分为三个区：

近红外区　13,330—4000 厘米$^{-1}$ (0.75—2.5 微米)

中红外区　4000—650 厘米$^{-1}$ (2.5—15.4 微米)

远红外区　650—10 厘米$^{-1}$ (15—1000 微米)

近红外区是可见光红色末端的一段，只有 X—H 或多键振动的倍频和合频出现在该区，其应用有限，仅在研究含氢原子的官能团如 O—H，N—H 和 C—H 的化合物，特别是醇、酚、胺和碳氢化合物上，以及研究末端亚甲基、环氧基和顺反双键等时比较重要。在研究化合物的氢键方面也很有用。另外用偏振光可鉴定天然界多聚体如蛋白质和多肽等的 α 或 β 型。

中红外区是红外光谱中应用最早和最广的一个区。该区吸收峰数据的收集、整理和归纳已经臻于相当完善的地步。由于 4000—1000 厘米$^{-1}$ 区内的吸收峰为化合物中各个键的伸缩和弯曲振动，故为双原子构成的官能团的特征吸收。1400—650 厘米$^{-1}$ 区的吸收峰大多是整个分子中多个原子间键的复杂振动，可以得到官能团周围环境的信息，用于化合物的鉴定，因此中红外区是本书讨论的重点。

远红外区应是 200—10 厘米$^{-1}$。由于一般红外仪测绘的中红外范围是 5000—650 厘米$^{-1}$ 或 5000—400 厘米$^{-1}$，因此 650—200 厘米$^{-1}$ 也包括在远红外区。含重原子的化学键伸缩振动和弯曲振动的基频在远红外光区，如 C—X 键的伸缩振动频率为 650—450 厘米$^{-1}$，弯曲振动频率为 350—250 厘米$^{-1}$，均是强峰。肟分子中 O—H 的扭曲振动也在 375—350 厘米$^{-1}$，为一极强的吸收。有氢键的化合物，X—H···X 的伸缩振动在 200—50 厘米$^{-1}$；弯曲振动在 50 厘米$^{-1}$ 以下。

1-3 分子的振动方式

有机分子中诸原子通过各类化学键联结为一个整体，当它受到光的辐射时，发生转动和振动能级的跃迁。简单的双原子化合物如 A—B 的振动方式是 A 和 B 二个原子沿着键

---

1) 按“法定计量单位”规定，“卡，千卡”为非许用单位，1 卡 = 4.1868 焦耳，余同。

作节奏性伸和缩的运动，可以形象地比作连着 A, B 二个球的弹簧的谐振运动 $\overset{A}{O}\sim\sim\overset{B}{O}$.

为此 A—B 键伸缩振动的基频可用虎克定律推导的 (1.4) 式计算其近似值，

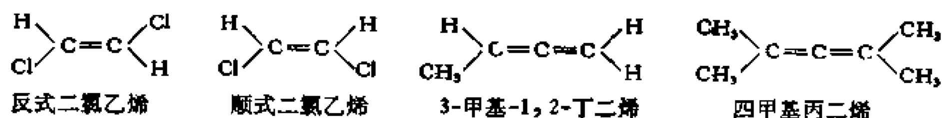
$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{M}} \tag{1.4}$$

式中 ν 为键的振动基频，单位为厘米$^{-1}$；c 为光速；k 为化学键力常数，相当于虎克弹簧常数，是各种化学键的属性，代表键伸缩和张合的难易程度，与原子质量无关；M 是质量为 m_A 和 m_B 的 A, B 二原子的折合质量，即 $\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$.

(1.4) 式表明键的振动频率与力常数成正比，力常数愈大，振动的频率愈高. 振动的基频与原子质量成反比. 原子质量越轻，连接的键振动频率越高.

如将 C—H 单键力常数 (5×10^5 达因/厘米)、碳原子质量 $\left(\frac{12}{6.02\times10^{23}}\right)$ 和氢原子质量 $\left(\frac{1}{6.02\times10^{23}}\right)$ 代入 (1.4) 式，可得 C—H 键伸缩振动频率 $\nu \approx 3040$ 厘米$^{-1}$. 与实际测量烷烃化合物中 C—H 键的伸缩振动频率 2975—2950 厘米$^{-1}$ 很接近.

上述是双原子化合物. 多原子组成的非线型分子的振动方式就更多. 含有 n 个原子就得用 $3n$ 个坐标描述分子的自由度，其中三个为转动、三个为移动、剩下 $3n-6$ 个为振动自由度. 每一种振动按理在红外光谱中都应该有其吸收峰，但是事实上只有在分子振动时有偶极矩改变的才会产生明显的吸收峰. 如顺式二氯乙烯在 1580 厘米$^{-1}$ 处有双键振动的强吸收峰. 高度对称的化学键，如反式二氯乙烯分子中的双键，由于分子振动前后的偶极矩没有改变，此种双键在红外光谱中无吸收峰 (1665 厘米$^{-1}$ 处的弱吸收峰是 845 和 825 厘米$^{-1}$ 的合频). 由于对称双键极化度发生改变，因此在拉曼光谱中 1580 厘米$^{-1}$ 处有强吸收峰. 3-甲基-1, 2-丁二烯的红外光谱在 2000—1925 厘米$^{-1}$ 处有丙二烯基团



(C=C=C) 的特征峰. 同样含有该基团的四甲基丙二烯，由于分子对称，在振动中无偶极矩变化而无此吸收峰.

非线型分子中各基团有二种振动: 伸缩振动用符号 "ν" 表示；弯曲振动用符号 "δ" 表示. 前者是沿原子间化学键的轴作节奏性伸和缩的振动. 当二个化学键在同一平面内均等地同时向外或向内伸缩振动为对称伸缩振动 (ν_s)(图 1-1 a). 若是一个向外伸展，另一个向内收缩为不对称伸缩振动 (ν_{as}) (图 1-1 b).

在正常振动中引起键角改变的振动称弯曲振动. 向内弯曲的振动为剪动 (δ) (图 1-1

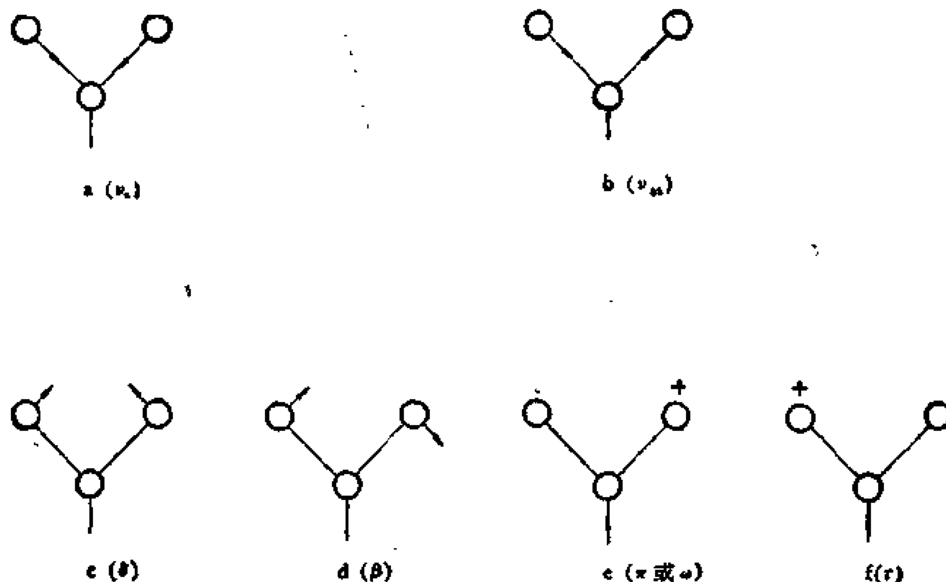


图 1-1　非线型分子中基团的各种振动方式

同等原子之间键的伸缩振动所需能量远比弯曲振动的能量高，因此伸缩振动的吸收峰波数比相应键的弯曲振动峰波数高。今以乙醛为例，各种键的振动波数标于图 1-2。甲基和醛基的 C—H 键伸缩振动波数（ν_{C-H}）比弯曲振动波数（δ_{C-H}）大一倍多。

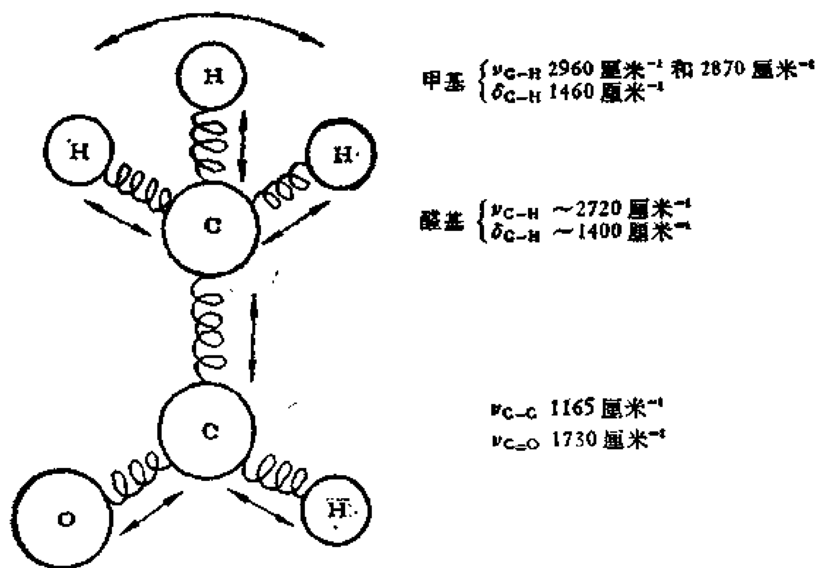


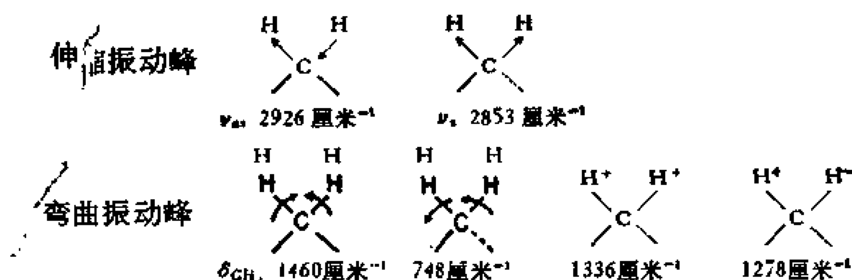
图 1-2　乙醛分子中诸键伸缩和弯曲振动示意图

1-4　吸收峰类型

红外光谱的吸收峰可以分基频、倍频和合频三种。

（1）　基频峰（fundamental bands）

基频峰是分子吸收光子后从一个能级跃迁到相邻高一级的能级产生的吸收。以亚甲基为例，下列诸振动峰均为基频峰。



(2) **倍频峰** (overtones bands)

倍频峰是分子吸收比原有能量大一倍的光子之后，跃迁二个以上能级产生的吸收峰，出现在基频峰波数 n 倍 ($n = 2, 3\cdots$) 处．如基频为 ν_1，$\nu_2\cdots$，一级倍频为 $2\nu_1, 2\nu_2\cdots$；二级倍频为 $3\nu_1, 3\nu_2\cdots$；依此类推．由于分子连续跳二级以上的几率很小，因此一级倍频峰的强度仅有基频峰的十分之一到百分之一，吸收峰的强度很弱．设羰基伸缩振动基频峰在 1715 厘米$^{-1}$，一级倍频峰就在 3430 厘米$^{-1}$ 处，为一弱吸收．

(3) 合频峰 (combination bands)

合频峰是在二个以上基频峰波数之和 ($\nu_1 + \nu_2 + \cdots$) 或差 ($\nu_1 - \nu_2 - \cdots$) 处出现的吸收峰．吸收强度较基频峰弱得多．合频峰也包括同一种基团不同振动方式如伸缩振动波数和弯曲振动波数的和 ($\nu_{X-H} + \delta_{X-H}$)．

(4) 热峰 (hot bands)

热峰来源于跃迁时的低能级不是基态的一些吸收峰．在真空系统中 (10^{-4}—10^{-7} 毫米汞柱[1])用液氮、液氢或液氦冷却的低温固态化合物的红外光谱比室温溶液光谱简单，原因是低温固态分子无秩序的热运动受到抑制，吸收峰变少并变尖（半波宽由 ~100 厘米$^{-1}$ 降至~5 厘米$^{-1}$），这种因温度降低而消失的峰称热峰，它实质上是基频峰．苯甲酰氯室温有二个羰基峰，有人将其归之于费米共振．但当温度降低后为一个单峰，可见其中之一为热峰．

1-5 吸收峰位置

伸缩振动和弯曲振动都是基团内部原子间化学键的振动．键的振动波数，根据 (1.4) 式，与原子的质量成反比，与键的刚度成正比．例如 C—H 基的折合质量比 C—C 基小，因此 C—H 伸缩振动波数高于 C—C 的伸缩振动波数．键的刚度即力常数的大小取决于键的性质．以碳原子的键为例，与 s 和 p 轨杂化程度有关．C—H，=C—H 和 ≡C—H 三种键分别为 sp^3，sp^2 和 sp 杂化键，s 轨成分各占 1/4，1/3 和 1/2．s 轨成分越多键长越短，亦即力常数大．饱和碳键的力常数为 $\sim 5\times10^5$ 达因/厘米，双键碳 $\sim 10\times10^5$ 达因[2]/厘米，而三键碳为 $\sim 15\times10^5$ 达因/厘米．因此当原子折合质量相同时，键的伸缩振动波数随杂化键中"s"成分增多而升高，如 $\nu_{\equiv C-H} > \nu_{=C-H} > \nu_{C-H}$；$\nu_{C=O} > \nu_{C-O}$．

弯曲振动与伸缩振动的方向性是不相同的，因此同一种化学键二者振动所需能量大小刚好相反．以 X—H 键为例，当 X 同 H 连接的键 p 轨成分增多时，由于 p 轨的方向性比

1) 按"法定计量单位"规定，"毫米汞柱"为非许用单位，1 毫米汞柱 = 133.322 帕．余同．

2) 按"法定计量单位"规定，"达因"为非许用单位，1 达因 = 10^{-5} 牛．余同．

s 轨强，因此该键伸缩较易，而弯曲较难。所以饱和碳氢键、烯氢键和炔氢键的弯曲振动波数大小顺序与伸缩振动波数相反：$\delta_{C-H} > \delta_{=C-H} > \delta_{\equiv C-H}$，详见表 1-1。

表 1-1　饱和碳氢、烯氢和炔氢键的波数（厘米$^{-1}$）

	CH_3 (sp^3)	$=C-H$ (sp^2)	$\equiv C-H$ (sp)
ν_{C-H}	~2962 ~2872	3040—3010	3320—3310
δ_{C-H}	~1450	~970	700—600

根据实验结果 OH，NH，CH，SH 和 OD 等各原子与氢结合的化学键，伸缩振动在 4000—2200 厘米$^{-1}$。叁键如 C≡C，C≡N 和 A=B=C 移至 2500—2000 厘米$^{-1}$。双键如 C=O，C=N，C=C′和 C=S 等大多在 1800—1500 厘米$^{-1}$。单键如 C—C，C—N，C—O 和 C—X 等在 1550—650 厘米$^{-1}$。弯曲振动大多出现在 1600—650 厘米$^{-1}$，详见图 1-3。

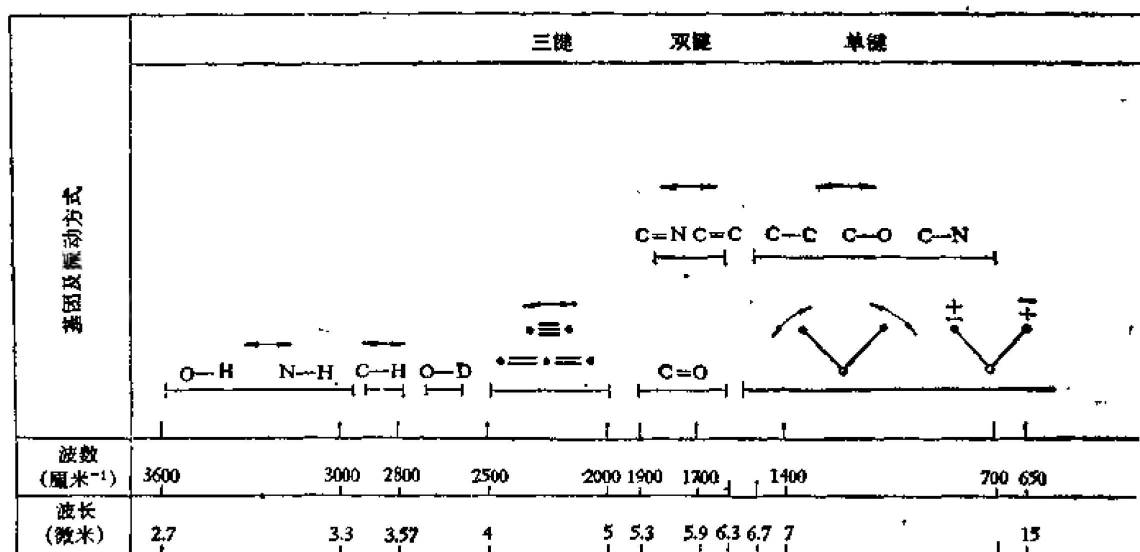


图 1-3　各种化学键和基团伸缩振动和弯曲振动波数范围

↔为伸缩振动；()为面内弯曲振动；± 为面外弯曲振动.

既然基团的振动频率决定于原子的质量和化学键的刚度，那末由相同原子和化学键组成的基团在红外光谱中的吸收峰位置应该是固定的，但事实上并不尽然，不同化合物中的同一种基团吸收峰位置往往不一样.例如脂肪族的乙酰氧基($ROCOCH_3$)在1724厘米$^{-1}$，而芳香族的乙酰氧基 ($Ar—OCOCH_3$) 在 1770 厘米$^{-1}$。同样都是乙酰氧基中的羰基振动，其频率竟相差 50 多厘米$^{-1}$，显然是由于基团的环境不同所引起的，此为内在因素。此外还有外在因素。现将外在和内在因素分述于下。

1-5-1　影响吸收峰位置的外在因素

外在因素大多是机械因素，如制备样品的方法、溶剂的性质、样品所处物态、结晶条件、吸收池厚度、色散系统以及测试温度等均能影响基团的吸收峰位置及强度，甚至峰的形状。

相的不同是吸收峰变动的主要原因之一。如 N-甲基乙酰胺 ($CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHCH_3$) 的羰基峰，气态在 1720 厘米$^{-1}$，为单分子的吸收特征。稀溶液在 1700 厘米$^{-1}$，液体降至 1650 厘米$^{-1}$。

不含极性基团的样品在溶液中检测，与溶剂有无极性关系并不大。但是含极性基团的样品在溶剂中检测，不仅与溶液浓度和温度有关，而且与溶剂极性大小有关。极性大的溶剂围绕在极性基团的周围，形成氢键缔合，使基团的伸缩振动波数降低。在非极性溶剂中，因是游离态为主，故振动波数稍高。

极性基团如酮、酰胺和腈基等伸缩振动波数与溶剂的介电常数之间有 Kirkward-Bauer-Magat 关系式，

$$\frac{\nu_v - \nu_s}{\nu_v} = K \cdot \frac{D - 1}{2D + 1} \tag{1.5}$$

式中 ν_v 为极性基团在气相中的波数；ν_s 是在溶液中的波数；K 是常数；D 是溶剂介电常数。此关系式主要适用于非极性溶剂。极性溶剂包括苯在内不甚符合，因为溶质与溶剂之间有缔合作用。

极性不同的溶剂不仅能改变吸收峰位置，有的甚至影响吸收峰的形状。如缩水甘油酸酯类 R—CH—CH—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—OR（环氧 O 连接两个 CH）在无氢键的溶剂 (CCl_4 或 CS_2) 中，羰基呈强度等高的双峰 (ν_1 1729 厘米$^{-1}$，ν_2 1753 厘米$^{-1}$)，以前将其归源于二聚体，经用冰点法测定分子量的结果予以否定。在能形成氢键的溶剂 ($CHCl_3$，$n—C_4H_9OH$，$C_6H_5—NH_2$ 和 CH_3OH) 中测量，只有一个宽的单峰 (～1737 厘米$^{-1}$)，溶剂氢键能力增强，峰的中心向低波数移动。为了避免上述外在因素对官能团峰的干扰，最好采用非极性溶剂配制的稀溶液检测。

固态与液态也有所不同。分子在固相晶格中排列非常有秩序，因此吸收峰比较尖，峰的数目比在其它相时增多或减少。加之分子间距离缩短，相互之间的吸引力加大，基团

动，因此呈双峰。如止咳药矮茶素的环状内酯羰基特征峰，低熔点的针状晶体呈单峰，但高熔点的方块状晶体呈双峰（图 1-4）。

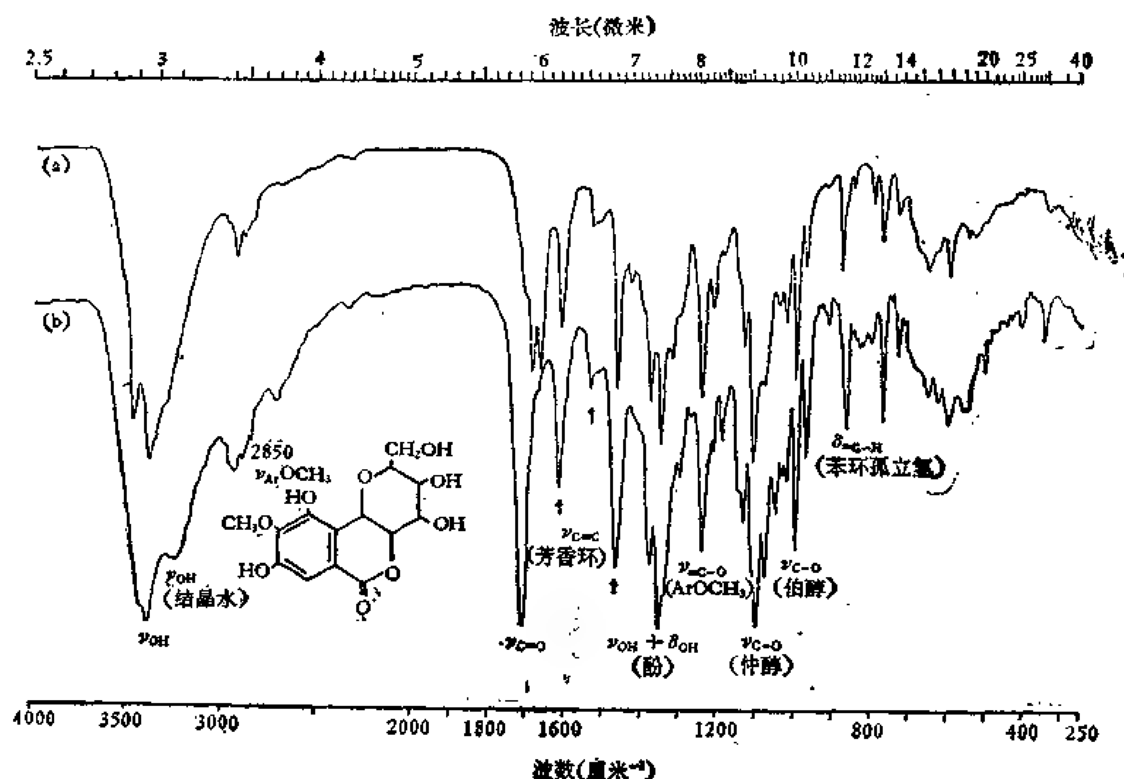


图 1-4　止咳药矮茶素，KBr 片
(a) 高熔点 (224—6℃)；(b) 低熔点 (148℃，含结晶水)。

综上所述，同一基团伸缩振动波数降低的顺序是气态→溶液→纯液体→结晶固体。因为分子间距离随上述顺序渐次缩短，相互之间的作用增强；而弯曲振动波数是升高的，理由如前所述。

1-5-2　影响吸收峰位置的内在因素

内在因素实质上就是分子的结构问题。有机化合物的结构千变万化，所以内在因素相当多。主要有取代基的质量、同一分子中数种振动频率的偶合效应、立体因素如空间张力、场效应和环的张力，以及诱导或共轭等电性效应。后者在某些分子中越过空间起到跨环效应。此外还有氢键等。

(1)　质量效应 (mass effects)

凡由质量不同的原子构成的化学键，其振动波数是不同的。见表 1-2 中 X—H 键的伸缩振动波数。当 X 是同族元素时，由于彼此质量差别较大，随质量增大波数明显地变小，如 ν_{C-H} 3000 厘米$^{-1}$，ν_{Sn-H} 降至 1856 厘米$^{-1}$。但是同周期的元素却因质量差异较小，电负性差别很大的缘故，随原子序数的增大，ν_{X-H} 反而升高。如 ν_{F-H} 比 ν_{C-H} 大 1000 厘米$^{-1}$。

下面叙述质量的二级效应。对二个原子质量相差悬殊的 X—H 键的振动而言，较重的 X 元素几乎不动，主要是氢原子在振动，因此该类键的振动频率与 X 原子上所连基团的

表 1-2　X-H 键的伸缩振动波数（厘米⁻¹）

ν_{C-H} 3000	ν_{N-H} 3400	ν_{O-H} 3600 (ν_{O-D} 2600)	ν_{F-H} 4000
Si-H 2150	p-H 2350	S-H 2570	Cl-H 2890
Ge-H 2070	As-H 2150	Se-H 2300	Br-H 2650
Sn-H 1850	Sb-H 1890		I-H 2310

质量变化并无多大关系。但是由二个质量近似的原子形成的键就不一样，二个原子均在振动，任何一个原子上连的基团质量如果不同，就会影响振动波数，如醛和酮的羰基振动波数相差 15 厘米$^{-1}$就是一例。由于是二级效应，一般不超过 25 厘米$^{-1}$。

(2)　偶合效应 (coupling effects)

当基团在光谱中表现出不正常吸收时，应考虑到二个频率之间的偶合作用。当分子中二个类同的基团彼此靠得较近时，它们的振动频率发生干扰，蜕变为距离较大的二个吸收峰，这种现象称为偶合。例如嘧啶酮酯 4-位酮基同 3-位酯羰基处顺式构象，彼此偶合，3 位酯基的 $\nu_{C=O}$ 升高至 1750 厘米$^{-1}$（极强），而 4 位酮基降低至 1680 厘米$^{-1}$（中），二个羰基峰相距约 80 厘米$^{-1}$。温度升至 140℃，顺式转为反式，二个羰基之间的偶合消失，二峰间隔变小，强度相等，见图 1-5。

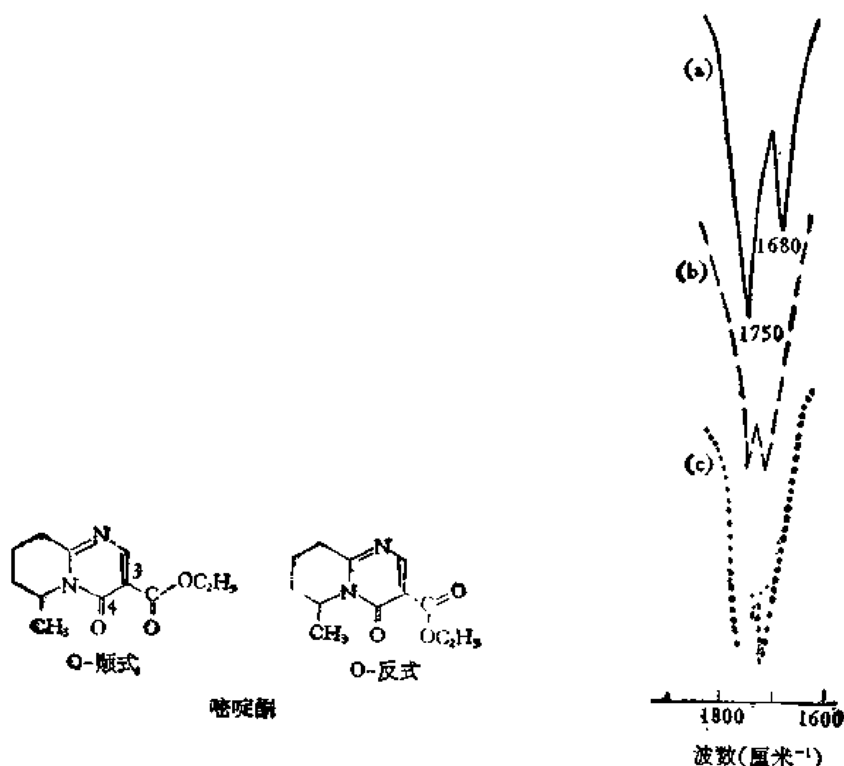
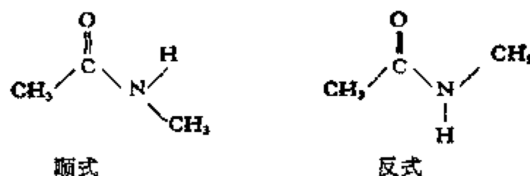


图 1-5　不同温度下嘧啶酮的羰基峰形 [*Tetrahedron*, **33**, 2293, (1977)]

(a) 室温；(b) 140℃ KBr 片；(c) 室温，氯仿溶液。

还有是二个不同的基团紧连在一起，振动方式虽不同，但是频率相近，也能偶合，出现高于或低于正常波数的异常峰。例如 N-甲基乙酰胺的 δ_{N-H} 和 ν_{C-N} 频率相近。在顺式构象中偶合较弱，二峰相距仅 100 厘米$^{-1}$（δ_{N-H} 1450，ν_{CN} 1350 厘米$^{-1}$）。但在反式构象中偶合极强，致使二峰间距达 280 厘米$^{-1}$（δ_{NH} 1550，ν_{CN} 1270 厘米$^{-1}$）。由于它们对氘代均较敏感，足以证明它们确系 δ_{NH} 和 ν_{CN} 的偶合峰。



顺式　　　　反式

二个基团共享一个原子的偶合效应强于被一个以上原子或化学键隔开的体系．如丙二烯基团，C═C═C，二个双键共享中间碳原子，偶合强烈，使不对称振动峰高至～1950厘米$^{-1}$，对称振动峰低至～1050厘米$^{-1}$，二峰相距900厘米$^{-1}$．而共轭双烯，C═C—C═C，二个双键被单键隔开，偶合作用变弱，不对称伸缩振动（～1590厘米$^{-1}$）和对称伸缩振动（～1630厘米$^{-1}$）峰相距仅40厘米$^{-1}$．

（3）　费米共振（Fermi resonance）

多原子分子中二种互相相关的基团，它们的跃迁峰虽不同，如一个基团的基频与另一个基团的合频或倍频，具有十分相近的振动能级，因此发生共振，使一个吸收峰波数增高，另一个降低．与此同时吸收峰加强，尤其是微弱的倍频峰变成强峰．这种现象在二氧化碳分子光谱中首先被费米发现，因此称费米共振．

二氧化碳分子中，O—C—O基团弯曲振动的倍频，即$2\times667.3=1334.6$厘米$^{-1}$（弱吸收）恰好在C—O键对称伸缩振动基频1336.4厘米$^{-1}$（强峰）附近，彼此共振的结果，在高于和低于它们的频率处，1388.3和1285.5厘米$^{-1}$，出现二个强峰．在拉曼光谱中还能见到1410和1265厘米$^{-1}$的弱吸收，为二级费米共振．

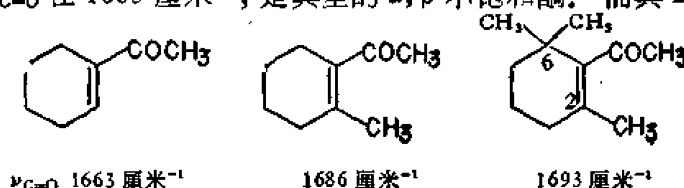
费米共振实质上也是偶合．由于倍频、合频与基频相近的机率很多，因此它在红外和拉曼光谱中很普遍．例如正丁基乙烯醚（n-C_4H_9O—CH═CH_2）分子中的双键与氧原子相连接，═CH面外弯曲振动由990厘米$^{-1}$降至810厘米$^{-1}$，它的倍频（$2\times810=1620$厘米$^{-1}$）刚好与双键基频（1623厘米$^{-1}$）靠近，因此发生费米共振，从而出现1640和1613厘米$^{-1}$二个强吸收峰．

（4）　立体因素

包括空间障碍、场效应和环的张力等因素．

空间障碍

指分子中的大基团在空间的位阻作用，迫使邻近基团间的键角变小或共轭体系之间单键键角偏转，使基团的振动波数和峰形发生变化．例如1-乙酰环己烯-1的羰基同双键处于同一平面，$\nu_{C=O}$在1663厘米$^{-1}$，是典型的α,β不饱和酮．而其2，6，6-三甲基衍生

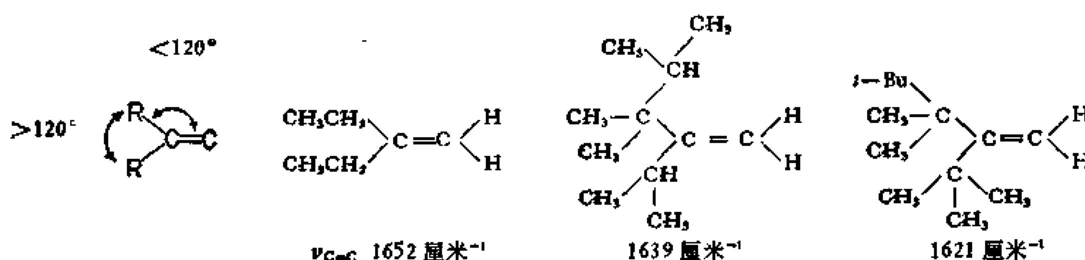


$\nu_{C=O}$ 1663厘米$^{-1}$　　1686厘米$^{-1}$　　1693厘米$^{-1}$

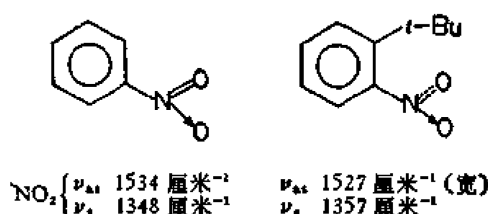
物邻位均被立体位阻大的甲基占据，羰基与双键不能共轭，$\nu_{C=O}$升至1693厘米$^{-1}$．2-甲基衍生物的$\nu_{C=O}$为1686厘米$^{-1}$，介于二者之间．

烯类化合物的空间障碍使双键的伸缩振动波数减小，理由是烯碳上的R基增大后，键

角将发生如下所示的变化，使双键的 p 轨成分增多.

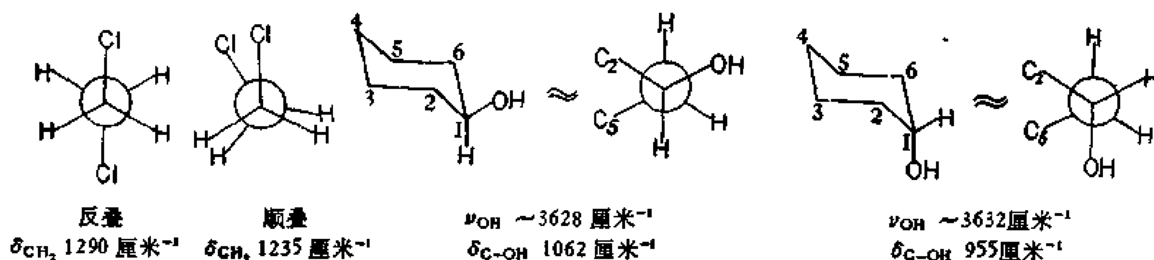


芳香化合物的邻位取代基也有空间障碍作用. 如硝基苯邻位被叔丁基取代后，硝基偏离苯环面，因此它的二个特征峰波数一个降低，一个升高，而且前一峰变宽.



场效应 (field effects)

指基团在空间的极化作用，常使伸缩振动能量增加，弯曲振动能量减小. 同分旋转异构体中同一基团的吸收峰位置之所以不同，通常是场效应引起的. 例如 1, 2-二氯乙烷的



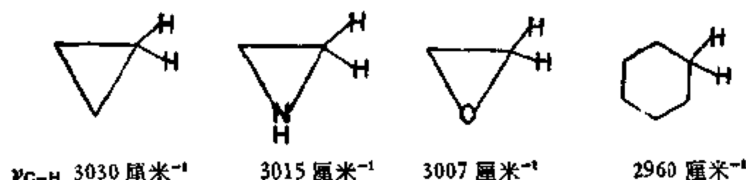
反叠式 (antiperiplanar) 和顺叠式 (synperiplanar) 的旋转异构体中 CH_2 弯曲振动峰分别为 1290 和 1235 厘米$^{-1}$.

环己醇分子中直立羟基伸缩振动波数比平展的稍高几个厘米$^{-1}$. C—OH 键的弯曲振动则相反，低 100 多厘米$^{-1}$.

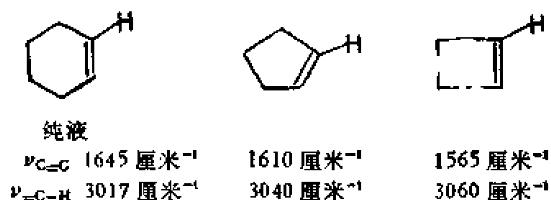
环的张力

小环化合物由于碳的键角变小而使键长发生改变，从而使键的振动波数升高或降低，须视具体情况而定.

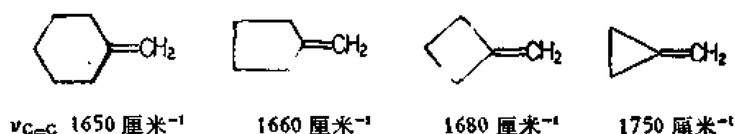
环丙烷中碳的四个键是不等性的：环内二个键各占 17% "s" 轨，可视作 sp^5 杂化键. 环外二个键各占 33% "s" 轨，接近于 sp^2 杂化，"s" 成分多于正常四价碳键，因此环丙烷的 C—H 键长比饱和烃的 C—H 键短，故其伸缩振动波数高至 3030 厘米$^{-1}$. 如果环的张力缓解，ν_{C-H} 波数相应降低，见下列 4 种化合物的 ν_{C-H}:



环的张力对环内双键的影响：六元以上大环烯的键角是正常的，双键伸缩振动波数在 1645 厘米$^{-1}$ 附近。当环变小后，张力增大，四元环的键角接近 90°，环内双键 p 轨成分增加，键变长，伸缩振动波数减小。而环外的 =C—H 键由于 s 轨成分增加，键长变短，伸缩振动波数升高。



环的张力对环外双键的影响与环内或开链双键相反，因为环的键角越小，环外双键碳的 s 轨成分越多，使双键伸缩振动所需能量增加，所以波数是升高的，见下列诸化合物：

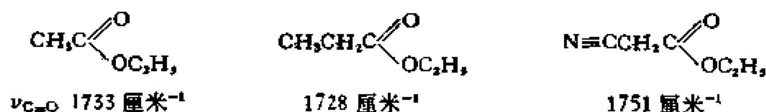


(5) 电性因素

有诱导效应和中介效应二类，分述于下：

诱导效应 (inductive effects)

分推电子诱导效应（+I）和吸电子诱导效应（−I）二种。烷基为推电子基团；腈基为吸电子基团，当它们连接到某个化学键上后，将使该键的极性改变，因此振动波数也发生相应的变动。如丙酸酯的乙基推电子作用比乙酸酯中的甲基强，羰基氧原子上电子云密度增加，偶极也就增大，使振动能量下降，羰基吸收峰移往低波数。α-氰基乙酸酯由于腈基



的吸电子性，羰基氧原子电荷相对贫乏，羰基键的伸缩振动能升高，羰基峰波数增加。

诱导效应是沿化学键直接起作用的，它与分子的几何形状无关。

中介效应 (mesomeric effects)

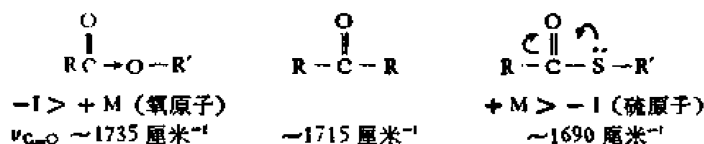
氧、氮和硫等原子有孤电子对，能与相邻的不饱和基团共轭，为了与双键的 π 电子云共轭相区分，称其为中介效应 (M)。此种效应能使不饱和基团的振动波数降低，而自身连接的化学键振动波数升高。

电负性弱的原子，孤电子对容易供出去，中介效应大，反之中介效应小。酰胺分子由于中介效应羰基趋于单键，振动能降低，$\nu_{C=O}$ 波数变小。N—H 键变成 =N—H，键长缩



短，伸缩振动波数反而升高。

电性效应是一个很复杂的因素，同一基团或元素的诱导效应和中介效应不能截然分开，而它们的作用方向刚好相反，故在同一分子中须视何种效应占优势才能推知振动波数是升高还是降低。以普通脂肪酯和硫醇酯分子中羰基振动波数为例，前者的 $\nu_{C=O}$ 波数比饱和酮的高，后者却低，究其原因在于氧原子电负性强，吸电子诱导效应大于中介效应，使



羰基上电荷密度减少，伸缩振动频率增大。硫醇酯分子中的硫原子电负性较弱，中介效应大于吸电子诱导效应，使羰基的电荷密度增加，因此振动频率降低。

(6) 氢键的因素

由于形成氢键之后，基团的键力常数变小，因此有氢键的基团伸缩振动频率减少。氢键每增加千克卡，基团的振动频率就往低波数移 35 厘米$^{-1}$。

形成氢键的 X—H 键的伸缩振动波数降低，吸收强度增加，峰变宽。峰移动的幅度以 O—H 最大（～100 厘米$^{-1}$），N—H 次之，S—H 和 P—H 最小。

1-6 吸收峰强度

上述峰的位置是基团的特征之一。本节所述吸收峰强度是特征之二。吸收峰的强弱取决于基团偶极矩改变的难易程度。基团的极性越大，吸收峰越强。如羰基特征峰在整个图谱中总是最强之一。如果在羰基吸收区仅出现弱的吸收，就只能将其视作样品中少量含羰基的杂质产生的，或是其它峰的倍频峰和合频峰。

同一种基团当其化学环境不相同时，除了吸收峰位置有变动外，吸收强度也发生变化。有些基团如氰基强度变化比位置的变动更突出。表 1-3 中芳香腈或 α, β-不饱和腈与饱和脂肪腈的氰基峰位置仅差 30—40 厘米$^{-1}$，而吸收强度相差 4—5 倍。

表 1-3 不同氰基化合物中 $\nu_{C\equiv N}$ 的位置及强度

	C≡N	
	吸收峰位置	峰相对强度
饱和脂肪腈	2280—2240 厘米$^{-1}$	1
芳香腈或 α, β-不饱和腈	2240—2210 厘米$^{-1}$	4—5

在红外光谱中吸收峰的强度有以下 4 种表示方式。

(1) 透过率（percent transmission）

$$\%T = 100 \cdot \frac{I}{I_0} \tag{1.6}$$

式中 T 为透射比（transmittance）；I_0 为入射光强度；I 为透过光强度。

(2) 吸收率（percent absorption）

$$100 - T \tag{1.7}$$

(3) 吸光度 (absorbance)

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu = \lg\left(\frac{T_0}{T}\right)_\nu \tag{1.8}$$

式中 A 为吸光度；T_0 为波数 ν 处吸收峰基线的透射比；T 为峰顶的透射比．如图 1-6 中 3050 厘米$^{-1}$ 处甲苯芳香氢的特征峰吸光度 (A) 为 $\lg\frac{93}{15} = 0.79$．纵坐标若是对数，可直接得到吸光度．

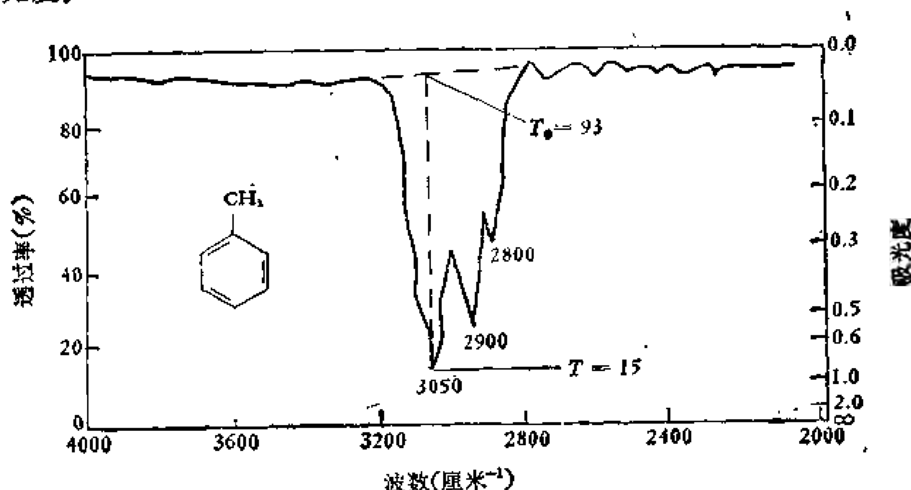


图 1-6 甲苯的芳香氢吸收峰 (3050 厘米$^{-1}$) 强度

(4) 摩尔吸光系数 (molar absorptivity)

根据比耳定律吸收强度与样品浓度和光穿透的距离成比例．

$$\varepsilon^a = \frac{1}{cl}\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu = \frac{1}{cl}\lg\left(\frac{T_0}{T}\right)_\nu \tag{1.9}$$

式中 c 为溶液浓度(摩尔数/升)；l 为吸收池厚度 (厘米)；$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu$ 及 $\left(\frac{T_0}{T}\right)_\nu$ 是在波数 ν 厘米$^{-1}$ 处的吸光度．

由于红外光能弱，红外仪的狭缝比一般光电比色计的宽，因此入射光非单色光；吸收峰的宽度与狭缝的宽度成相应的等级；加之制备测试样品的技术不容易达到标准化，故在红外光谱中只有少数吸收较强的官能团采用表观的摩尔吸光系数 (ε^a) 值表示峰吸收的

第二章 红外分光光度计的构造

2-1 仪 器 构 造

目前通用的红外分光光度计均是双照射式，并有自动描绘装置. 双照射即光源同时照射样品池与溶剂池（参照池），以抵消溶剂本身的吸收. 仪器自动地把后者所透过的光线作为 100%. 描绘的曲线坐标用吸光度或透过率表示样品吸收光的强弱程度.

双照射式红外分光光度计的主要元件有：(1) 发射红外线的光源；(2) 装溶剂和样品的吸收池；(3) 取得单色光的棱镜或光栅；(4) 接受光的检测器；(5) 自动描绘装置等.

红外分光光度计的型号很多，设计各有特点，但其构造原理大同小异。光学系统基本一致. 图 2-1 为双照式的光路及其主要元件的配位。

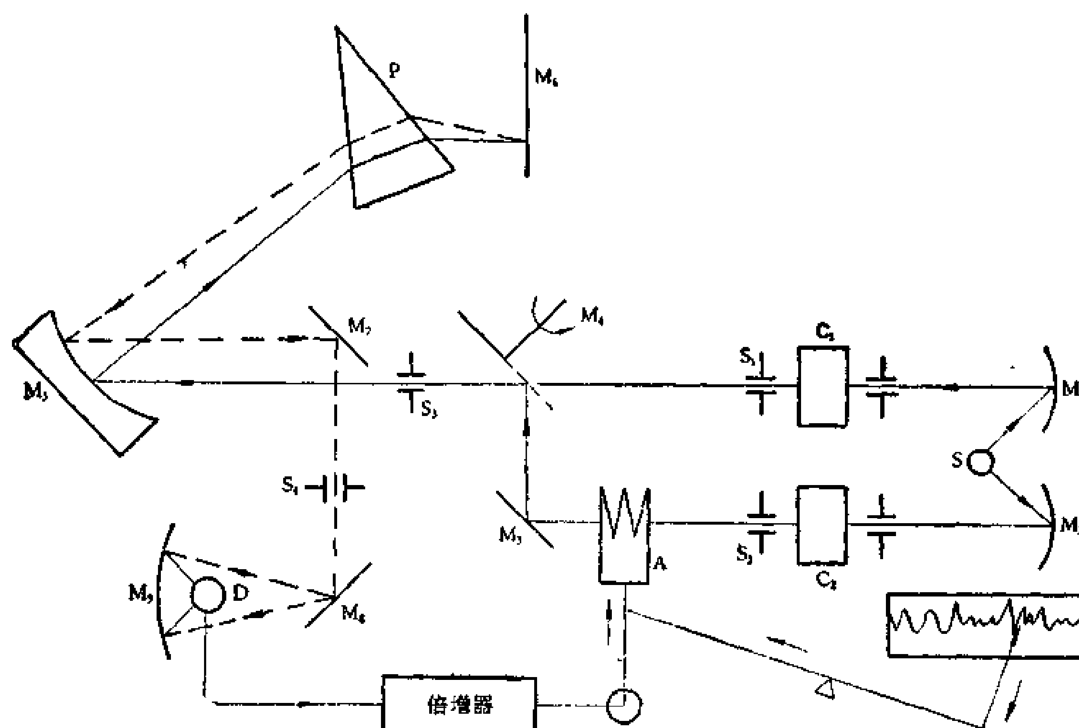


图 2-1 双照射式红外分光光度计的光路示意图

由光源 S 辐射的红外线，经凹面反射镜 M_1 和 M_2 将平行光束聚焦后，反射出二束光，分别通过样品池 C_1 和参照池 C_2. M_4 是半圆反射镜，不停地旋转，当它转到左上侧如图 2-1 所示时，透过样品池 C 和狭缝 S 的光线直接通过进口狭缝 S 到达准直光镜 M ... 光

反射入进口狭缝 S_3 到达镜面 M_5，此时透过样品池 C_1 来的光被 M_4 挡住。由于 M_4 每秒旋转 13 次，因此透过样品池和参照池的光线以每秒 13 次交替被反射到镜面 M_5，该镜的功能是将进入镜面的聚焦光束反射为平行光束，经单色器，即顶角 55—75° 的棱镜 P 色散成光谱，到达移动的 Littrow 平面反射镜 M_6。由于该镜的位置递变，致使不同波长的光在很窄的范围内依次被反射入棱镜，再折回到 M_5，将平行光线反射为聚焦光束，经平面反射镜 M_7 和 M_8 反射到椭圆凹面镜 M_9，将其缩小焦距于检测器 D，后者是真空热电偶，联接倍增器，将电流信号放大。上述装置保证波长相同的二束光，分别通过样品池和参照池，经相同的路程，在差异极微的时间内，以交替 13 周次/秒到达检测器。样品无吸收时，二束光的能量相等，检测器不给出信号。若样品吸收光，则透过参照池的光能量相对增多，检测器上有热能差，从而产生电流，功率约为 10^{-8}—10^{-9} 瓦，这个信号很弱，必须经倍增器多级放大整流。采用移动梳形器 A (attenuator) 的办法，A 向上移动时，挡住通过参照池 C_2 的部分光线，直至二束光的能量相等，检测器不再有电流，梳形器乃停止移动。移动 M_6 可使到达检测器的光波长相应地改变，随着样品对不同波长的光吸收强弱的不同，检测器的电流时而加强，时而减弱，梳形器作出相应的移动，移动距离大小与通过样品池光线的百分率成正比，因此将画笔与 A 连在一起作同步移动，就能将样品在不同波长处吸收光的多少以峰和谷的曲线连续地描在图纸上，构成红外吸收光谱。用自动控制马达控制转筒和 M_6 的转速，使到达检测器的光的波长(或波数)与图纸上的刻度相同。变动马达的转速就可以选择不同的记录速度。

如用高分辨光栅代替棱镜 P，则将过滤器置于出口狭缝 S_4 处，把不要的光依次摒弃。

2-2 仪器校正

2-2-1 波数或波长的校正

波数或波长的准确性和重现性取决于棱镜的折射率。棱镜安放的位置稍有变动，或仪器内部温度有变化都会影响折射，使波数或波长产生偏差，因此需要根据标准峰的位置进行校正，以保证测量数据的准确性和可靠性。

最简便的校正方法是用聚苯乙烯薄膜 (polystyrene film)。新安装的仪器从 4000—600 厘米$^{-1}$ 各段按图 2-2 中所标的波数和波长校正。日常操作中可以单用 1603 厘米$^{-1}$ (6.238 微米)峰作校正。

目前采用新蒸馏的茚 (indene) 含重量百分比 0.8% 的樟脑和环己酮作标准。波长范围从 2.5—25 微米，图谱和数据可参看 J. G. Grasselli & W. M. Ritchey 编写的《有机化合物物理常数及光谱数据集》[Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Org. cpd., 2nd ed., 1, 316 (1975)] 一书。如欲获得高质量的图，还应该作下列校正。

2-2-2 动态误差

将上述校正用的茚在其它条件不变的情况下，从 1290—900 厘米$^{-1}$ 区以快(慢速的 1/4)和慢二种扫描速度分别记录光谱，然后从基线处测 1288.0，1226.2，1205.1，1018.5 和 914.7 厘米$^{-1}$ 处吸收峰高度(以吸光度为单位)，二种图中 ν1288.0/ν1226.2，ν1205.1/ν1226.2 和 ν1018.5/ν914.7 各峰高度比不应该超过 ±0.02。

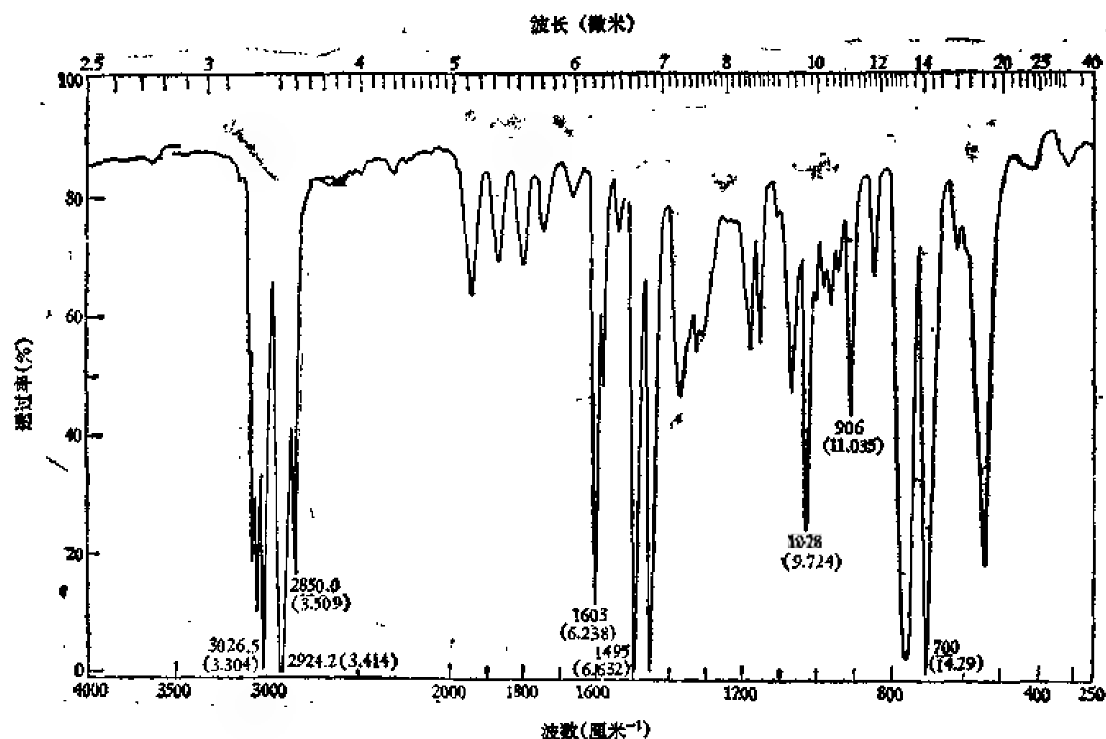


图 2-2 聚苯乙烯薄膜，氯化钠棱镜

2-2-3 I_0的校正

在二个光路中均不放吸收池，以相同的狭缝、噪音水平、画速和记录时间扫描全区。

表 2-1 常用溶剂在 4000—650 厘米$^{-1}$ 范围出现强吸收峰区(吸收池厚 0.1—0.05 毫米)

溶剂	吸光度 > 25% 的区		说明
	波数(厘米$^{-1}$)	波长(微米)	
氯仿	3010—2990 1240—1200 815—650	3.32—3.34 8.07—8.73 12.27—15.38	应用较广，但其极性质子能同溶质分子中官能团缔合，影响峰的位置．如围绕溶质的羰基、胺基和羟基等定向排列，产生笼状屏蔽效应，对此等官能团的伸缩振动峰影响较大 市售氯仿含 1—2% 乙醇，在 880 厘米$^{-1}$ 有一弱吸收，应通过一级活化 Al_2O_3 或硅胶柱除去．不含乙醇的氯仿放置一周以上产生光气，在 1810 厘米$^{-1}$ 出现峰
四氯化碳	820—725	12.20—13.79	二者分子均是对称无极性，故对溶质无作用，但溶解能力较氯仿小；CCl_4 适合于高波数区．CS_2 低波数区无吸收，因此常用二者分段检测．CS_2 有毒、易燃，与伯、仲胺起化学反应形成双硫代氨基甲酸酯
二硫化碳	2220—2100 1630—1400	4.50—4.72 6.14—7.04	
二氯甲烷	1290—1240 905—890 800—600	7.75—8.07 11.05—11.24 12.50—16.67	
二氧六环	3100—26.50 1490—1020 915—830	3.23—3.77 6.71—9.80 10.93—12.05	为极性大的溶剂，可用于氢键研究
四氢呋喃	3000—2800 1525—1450 1250—850	3.33—3.57 6.56—6.89 8.00—11.76	同上
水	3650—2930 1750—1580 930—650	2.74—3.41 5.71—6.33 10.75—15.38	D_2O 在 2780—2200 和 1280—1160 厘米$^{-1}$ 区有吸收，仅用于不发生质子交换的样品

I_0的足迹应是平坦的，即画笔的基线波动应在吸光度 ±0.01 范围内。

2-2-4 吸收池空白校正

为了避免样品池和参照池厚度不同带来的误差，应作吸收池空白校正。在二个光路中放入盛有纯溶剂的吸收池，在相同条件下扫描时，除了出现不能全部抵消的溶剂本身固有的强吸收峰外，不应该有外来的其它峰出现。今将常用的几种溶剂在中红外区出现的强吸收峰列于表 2-1。

其它如四氯乙烯、乙腈、甲醇、N, N-二甲基甲酰胺等有机溶剂根据不同目的均可采用。二甲基亚砜是一个溶解性能极宽的溶剂，由于它吸水性强，容易腐蚀池窗片而很少使用。其实只要事先通过高效率的分子筛保持干燥，就可以作为安全的溶剂使用。在有机溶剂中不易溶的杂环化合物如喹诺酮类就可以用其同氯仿的混合溶剂配成溶液检测。

2-3 名词解释

2-3-1 分辨率（resolution）

分辨率是指仪器将二个相邻峰分开的能力，即 $\nu/\Delta\nu$（或 $\lambda/\Delta\lambda$）。ν 指二峰中任一峰的波数，$\Delta\nu$ 为二峰波数之差。若要将 1500 厘米$^{-1}$ 处峰分开 5 厘米$^{-1}$，该仪器分辨率应达 300 $\left(=\frac{1500}{5}\right)$。有时还将 $\Delta\nu$（或 $\Delta\lambda$）视作某一波区的分辨率。例如能将氨气 1013.2 厘米$^{-1}$ 和 1012.5 厘米$^{-1}$ 二处峰分开的仪器，在 1000 厘米$^{-1}$ 附近的分辨率是 0.7 厘米$^{-1}$（= 1013.2—1012.5）。

2-3-2 增益（gain）

检测器发出信号的强度与透过参照池和样品池光能量之间的绝对差成正比。红外光从 4000 厘米$^{-1}$ 到 650 厘米$^{-1}$ 能量降很大，因此在不同波数处的吸收百分率没有定量的意义。通常采用二种办法弥补这一缺陷。其一是控制狭缝的宽度。自动调节狭缝宽度的轮子与转动 Littrow 镜 M_6 的轮子是同一个轮子，当波数递降，即由 4000 厘米$^{-1}$ 向 650 厘米$^{-1}$ 移动时，狭缝的宽度作相应的增加，以补偿能量，使透过参照池到达棱镜的光束能量保持一个恒值。

其二是控制电的“增益”。加大电压即“增益”，以增强检测器的信号。增益过大时，画笔抖动太厉害，吸收峰出现许多毛疵（图 2-3 A）。增益太低时，画笔灵敏度差，吸收峰呈平滑曲线，见图 2-3 B。最佳的增益是吸收峰不出毛疵，但又保留精细结构，如图 2-3 C。增益最好调到在样品池光路中置入一瞬间荫影时，画笔能立即升到记录顶端为宜，那样就能取得最佳的增益效果。

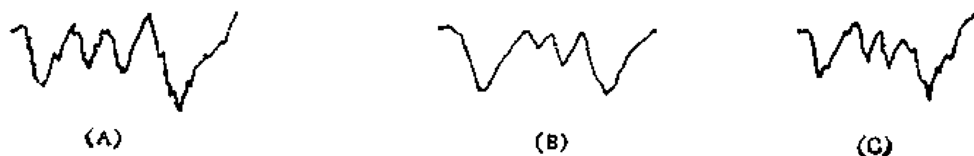


图 2-3 不同增益下的吸收峰

2-4 红外光谱技术的进展

2-4-1 傅里叶变换干涉技术

第一代红外分光光度计是用棱镜将红外光色散以达到分光的目的，缺点是要求恒温、干燥、扫描速度较慢和测量波长的范围受棱镜材料的限制，一般不能超过中红外区，此外分辨率低．六十年代创制了光栅，利用光在光栅上的衍射达到分光．光栅对红外光的色散能力比棱镜高，因此给出的单色光优于第一代棱镜单色器．而且对温度和湿度的要求不严格；所测红外光波段较宽（12500—10 厘米$^{-1}$）．

刻制光栅的技术发展很快，目前已可制成最大为 200×400 毫米、梯角 62—79° 的光栅．最近采用全息摄影技术制得的光栅优点更多．刻槽越多，相邻谱线分开的能力越大，亦即分辨率越高．但也存在一些缺点：光栅产生多级衍射，许多级重叠起来，需要作级次分离；由于每个波长的能量分散成许多级，因此分出的每一级光，能量较低；光栅产生重复的影像和其它不正常的衍射使描记的图谱变形．光栅虽然有上述缺点，但仍为目前各种分光光学仪器上首选的、较优越的单色器元件．

以上是色散型分光光度计．随着电子计算机的发展，七十年代开始出现第三代干涉型分光光度计，即傅里叶变换红外光谱仪．通过检测样品的光，经干涉仪（常用迈克耳逊型）扫描得余弦曲线的干涉图，检测器将其光信号变成电信号送入小型电子计算机，按傅里叶方程式变换成红外光谱．该种技术的优点是分光非色散的，故对光源能量的利用率高，检测器的信号强，有很高的信噪比；色散型仪器的分辨率为 0.2 厘米$^{-1}$，干涉型的分辨率高达 0.007 厘米$^{-1}$．即令低到 25 厘米$^{-1}$ 区时，也还有 ±0.05 厘米$^{-1}$；杂散光在 0.01—0.03% 以内，因此不存在抵偿杂散光的问题；扫描速度快，1—2 秒钟内记录的光谱相当于色散型半小时才能完成的扫描，因此可以用于测量易分解的、不稳定的产物，如甲基乙硼烷（在普通红外分光光度计扫描过程中早就分解了）．还可测定反应中间体和微量样品（10^{-9} 克）．并可同高度灵敏的气相色谱仪联用．

2-4-2 衰减全反射技术 (ATR, attenuated total reflectance)

当一束光射入折射率 n 不同的二个物质界面时，一部分光透射，一部分光反射．这里有二种情况：一种是光由折射率小的材料进入折射率大的材料，反射比小于 100%，产生外反射；另一种恰好相反，光由折射率大的材料（光密介质）进入折射率小的材料（光疏介质），入射光的角度在临界角和 90° 之间（图 2-4），产生 100% 的内反射．这种现象称作全反射．

折射率大的光学材料有氯化银（$n=2$）、溴化铊-碘化铊（KRS-5，$n=2.4$）和锗（$n=4$）等．在衰减全反射中用它们做棱镜，背部贴检测样品．调整入射角（θ）使入射光进入样品内几微米光程后（图 2-4 d_p）发生全反射［图 2-5 (a)］．当样品对某个波长的光有吸收时，从棱镜全反射出来的这一波长光的强度就衰减（减弱），因此各个波长光衰减的程度与样品对它的吸收性能有关．以反射光的强度和波数为坐标描记的图称之为反射光谱．反射光谱与吸收光谱除相对强度和峰形略有出入外，二者基本类似．

一次反射的光能量衰减相当小，所得谱带弱．采用特殊形状的棱镜，如图 2-5 (b) 和

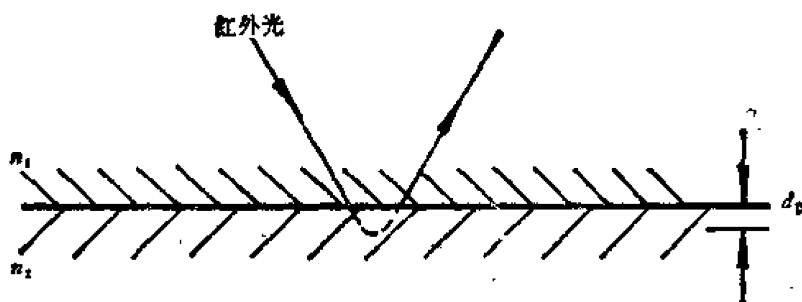


图 2-4　内反射光路

n_1 为光密介质的折射率；n_2 为光疏介质的折射率；$n_1>n_2$；d_p 为光透过折射率 n_2 材料的距离.

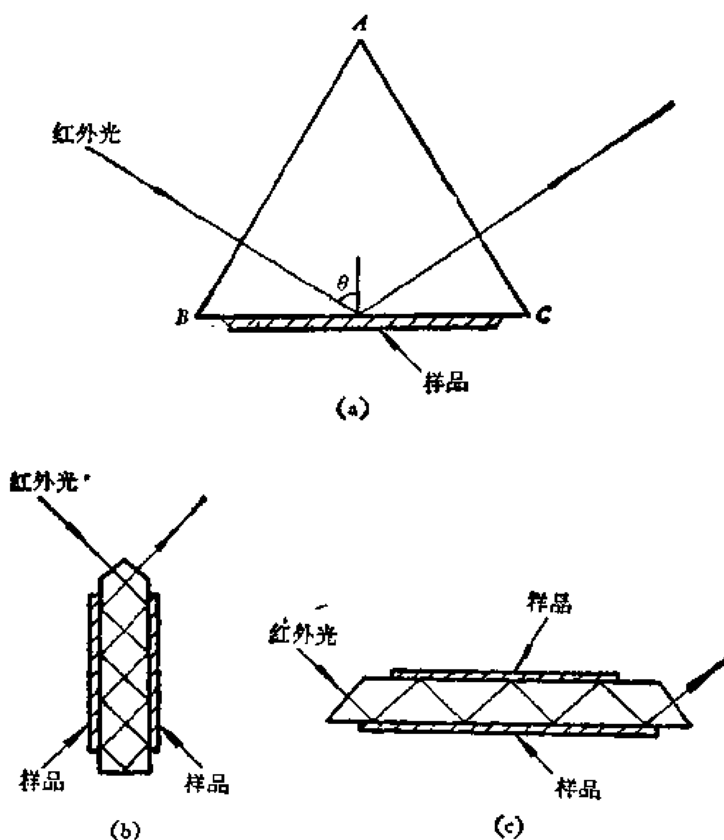


图 2-5　衰减全反射

(a) 为衰减全反射棱镜，BC 为底面，θ 为入射角；(b) 和 (c) 为多次内反射棱镜.

(c) 所示，产生多次内反射，光每反射一次强度就衰减一部分，经 35 至 50 次内反射后，所得光谱谱带比单次反射的强得多，现已广泛采用。

此项技术主要用于检测既不溶于有机溶剂，又不能压成透明薄膜的工业有机材料，如焦油、油膏、漆胶和涂料等．还有在透射光谱测定中过于厚的（> 0.1 毫米）塑料、高聚物薄膜，以及橡胶，织物和纸张等柔软物品，此外还有催化剂表面性质及表面涂层的研究等．用衰减全反射的优点是样品不受破坏，光谱反映制品的物质结构．此外棱镜材料不怕水，加之红外光进入样品的光程极短，因此水的吸收不像在透射光谱中那样强，所以可以用于检测水溶液中的成分或含水量多的样品。

2-4-3 气相色谱仪与红外分光光度计联用

实际工作中常会遇到分析样品为一混合物。样品量多时当可用常规的蒸馏或结晶等方法将它们分开纯制后检测。量少时须用色谱法分离。如果样品稳定性好又容易挥发，则用气相色谱分离效果最佳。经气相色谱分出的各个部分收集在约1毫克溴化钾粉末中，用超微压模机压成1—0.5毫米直径的微型片，通过聚焦或显微装置检测之，样品仅需几微克。也可以将气相色谱仪分出物用液氮或干冰-丙酮致冷剂冷却，经特制的收集元件直接收入微型吸收池(体积0.5毫升，长0.05—5毫米)。气相色谱所得每个组分的量极微，因此最好将逸出部分直接冷却在毛细管型内反射吸收池中，形成一层极薄的膜(图2-6)，用多次内反射技术检测。当然也可以用体积小于1立方厘米的微型气体吸收池直接

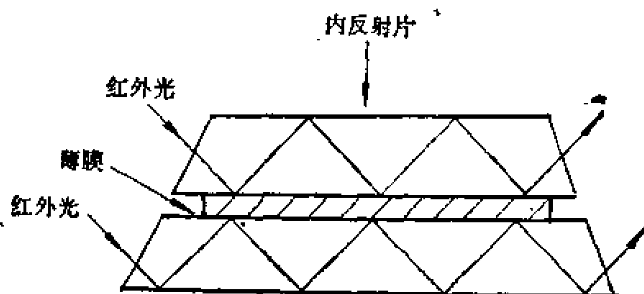


图2-6 毛细管型内反射吸收池

采样。这一新技术既发挥气相色谱高分离的效能，又发挥了红外光谱独具的指纹区特征峰鉴定化合物的特长。

2-4-4 偏振红外光

红外吸收峰的强弱取决于偶极矩变化的大小。气体、液体、溶液、无定形粉末或多晶形固体的样品因分子无序排列，所以与偶极矩改变的方向性无关。但是结晶性的一些高聚物和多糖、蛋白质等天然产物的吸收峰强度不仅与偶极矩变化大小有关；而且与偶极矩变动方向和入射光的偏振面有密切关系。当入射光是偏振光时，通过分子有序排列的结晶体样品，各特征峰的吸收强度将与普通红外光谱不同，取决于整个分子的结构。当化学键振动的偶极与偏振光在同一平面内，吸收加强。如若偶极与偏振光面成直角，就无吸收。因此将样品安放的方向转动90°后，某些强吸收峰就会变成弱吸收。这类峰如果事先知道它是某些基团的特征峰，就可以据此确定这些基团在分子中的取向。例如α和β角朊类蛋白质在3310和3060厘米$^{-1}$的ν_{NH}特征峰对红外光二向色性表现得非常敏感，δ_{NH}亦然，因此可以用它们区分角朊的α和β型。由此可见偏振红外光用于测定样品的红外二向色性(dichroism)是研究和评价分子排列定向的一种手段。研究较多的是聚合体链的构象和定向，如确定木聚糖链的构象为左向螺旋型。区分蛋白质和多肽的链是折叠式(α-型)还是伸展式(β-型)。此外还可测定橡胶、纤维和塑料等物的精细结构。

常用的偏振器有线栅式(wire grid polarizer)和堆集式二种。前者是用红外光透明的材料如溴化银(用于5000—300厘米$^{-1}$区)和聚乙烯(用于500厘米$^{-1}$以下)片，片上有用蒸汽沉积成的许多等距离平行线条，将其置于双光束红外分光光度计的光路中即可应

用．后者是由二堆(见图 2-7 a 和 b)氯化银片组成，片与片互相平行成堆，与入射光成 26.5° 角(称布劳斯特角 “Browster angle”)，二堆安置如图 2-7．第二堆的作用是使经过第一堆产生的偏振光束回到入射光轴上来．

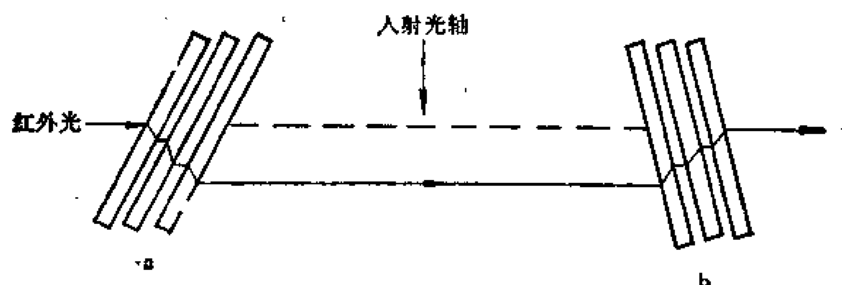


图 2-7　红外光通过堆集式偏振器示意图
a 和 b 为二堆氯化银片

2-4-5　热分解技术

鉴定物质组成的间接手段是测定其热分解产物．有些化合物如硬性聚合物、弹性材料、木材和煤等连衰减全反射技术也难以施展本领．只能采用间接法以特殊的装置将热分解产物中能冷凝的部分，收集在透射窗片上或收集在衰减内反射棱镜上检测，或直接以气相测定．当分解产物是混合物时，可用气相-红外联用技术将分解的气化混合物经气相色谱分开后，逐一鉴定．

2-4-6　低温红外光谱

本世纪四十年代开始研究物质在低温下的红外光谱．有专用吸收池，在液氮温度(−198℃)下操作．吸收峰比常温所测的多，而且尖锐，因此更具有特征性和鉴别的价值．详见 E. L. Grove 主编的《应用光谱学进展》[Developments in Applied Spectroscopy, vol. 9, Plenum Press, New York (1971)] 一书中 J. E. Katon 撰写的“低温红外光谱在化学方面的应用” [Chemical application of low temperature IR] 一章．

第三章　红外光谱的应用

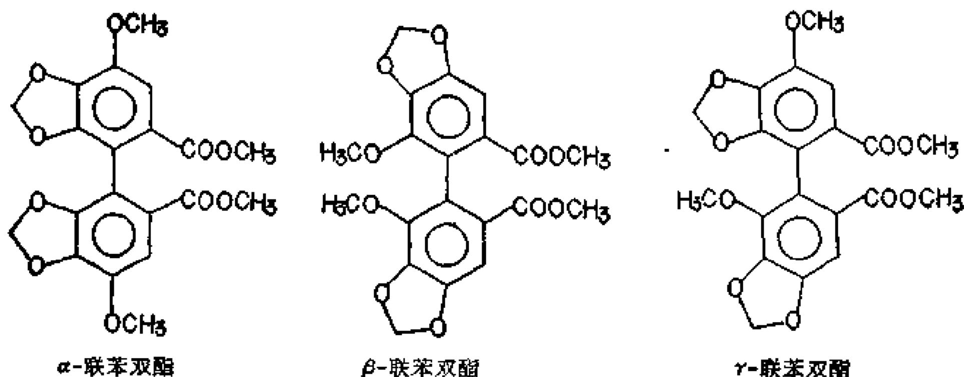
红外光谱应用的范围很广．本章仅就有机化学、植物化学和药物化学中的应用择其主要方面作一介绍．

3-1　化合物的鉴定

用红外光谱鉴定化合物，其优点是简便、迅速和可靠；同时样品用量少、可回收；对样品也无特殊要求，无论气体、固体和液体均可以进行检测．有关化合物的鉴定包括下列几种．

3-1-1　鉴别化合物的异同

某个化合物的红外光谱图同熔点、沸点、折射率和比旋度等物理常数一样是该化合物的一种特征．尤其是有机化合物的红外光谱吸收峰多达 20 个以上，如同人的指纹一样彼此各不相同，因此用它鉴别化合物的异同，可靠性比其它物理手段强．如治疗肝炎药物 α-联苯双酯与其 β 和 γ 同分异构体的骨架和官能团完全一样，只是官能团的相对位置有差别，但是它们的固相和液相光谱均不同．所以最近几年各国药典中将红外光谱作为鉴定指标之一的药物数量愈来愈多．



α-联苯双酯　　β-联苯双酯　　γ-联苯双酯

如果二个样品在相同的条件下测得的光谱完全一致，就可以确认它们是同一化合物，例外较少，但当二个图有差别时，情况较复杂，须考虑下列因素，方能作出正确的结论．

（1）　同质异晶体

此为化学结构完全相同而晶形不同的化合物．由于分子在不同晶体的晶格中排列方式不一样，因此对光的散射和折射不相同，致使同质异晶体的固相红外光谱有差异，而在溶液中测的液相光谱应是相同的．如 α-联苯双酯有方片状（熔点 158℃）和棱柱状（熔点 178℃）二种同质异晶体，它们的固相和液相光谱分别见图 3-1-A 和 3-1-B，前者彼此不同，后者完全一致[药学学报，17，23（1982）]．

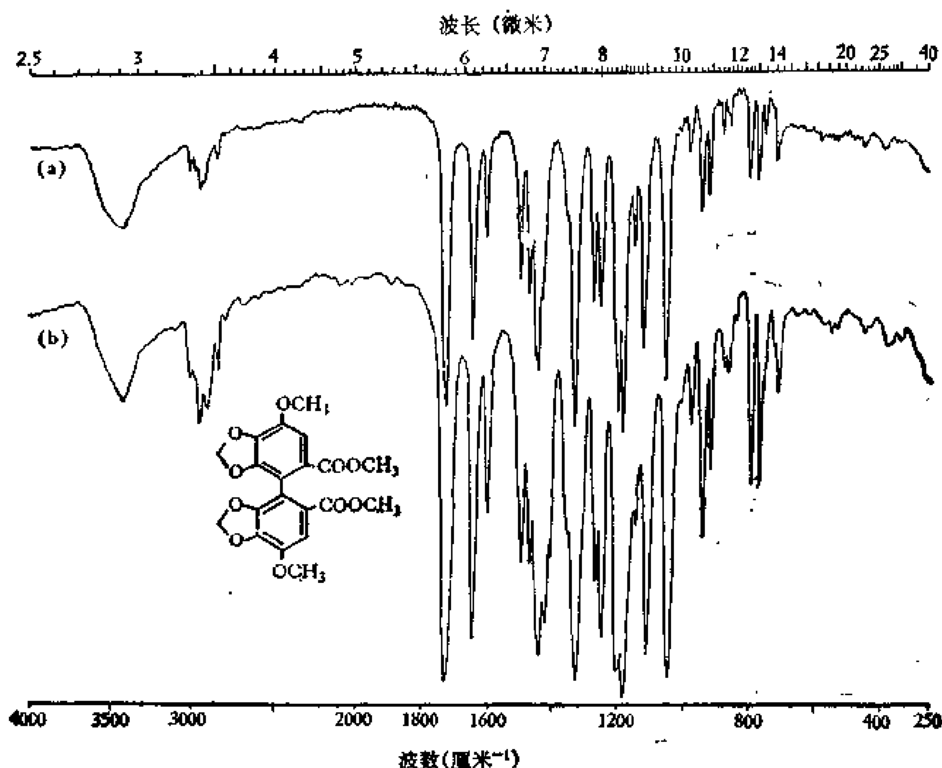


图 3-1-A　α-联苯双酯同质异晶体固相光谱，KBr 片

(a) 低熔点方片状结晶体；(b) 高熔点梭柱状晶体.

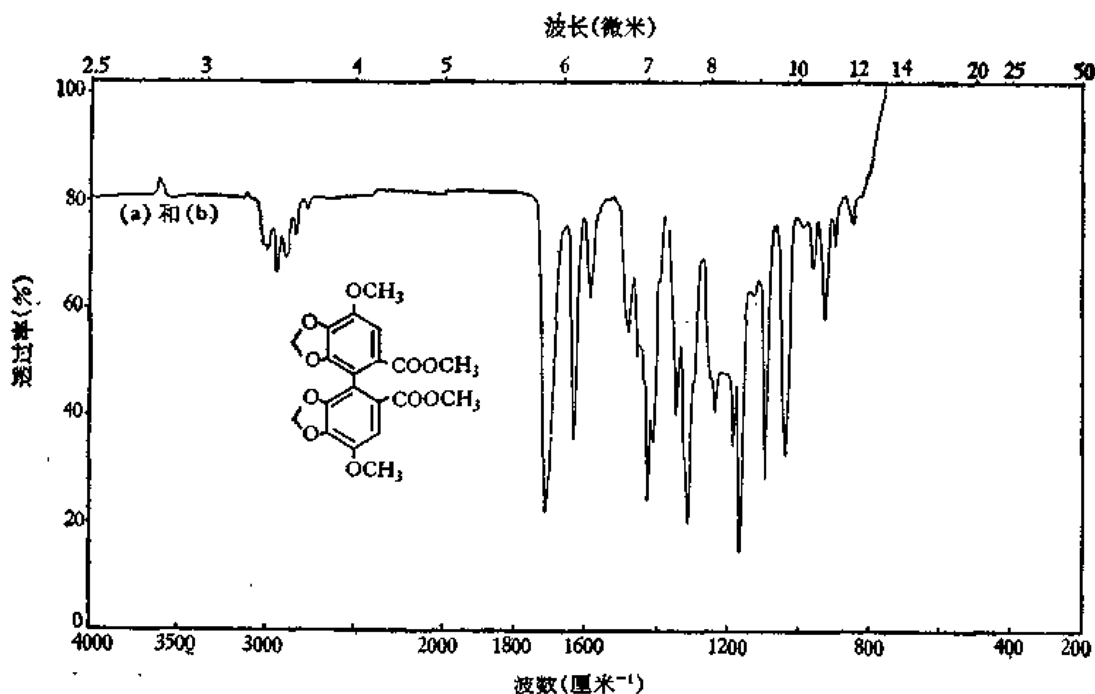


图 3-1-B　α-联苯双酯同质异晶体液相光谱，氯仿溶液

(a) 和 (b) 分别为高、低熔点晶体.

(2)　同系物

同系物仅是构成链的单元数不同，因此它们的分子无序排列的液相光谱往往相同，固相光谱则因晶体内晶胞不同而有微小的差别。所以在鉴定大分子的聚合物、多糖和长脂

肪链的同系物时，最好同时对比固相和液相光谱的异同，方能作出正确的判断。

将二种同系物配成相同浓度的溶液，测量某些基团的吸收峰强度。如正脂肪酸同系物可以根据亚甲基（2930 厘米$^{-1}$）和甲基（2960 厘米$^{-1}$）二个峰的强度比识别之。

（3） 来源和精制方法

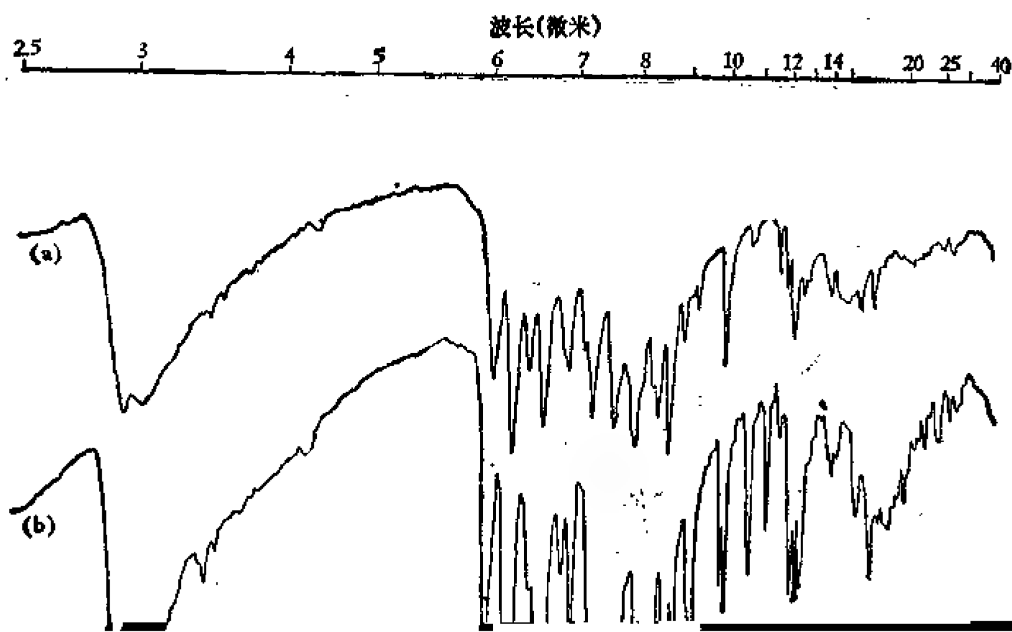
应注意到有些结构相同的化合物会因来源和精制方法的不同而使固相光谱有差异。如从不同植物中分出的槲皮素或甘露糖醇等，它们的质谱、核磁共振谱和薄层色谱等虽相同，但固相红外光谱图却不同［图 3-2 (a) 和 (b) 及图 3-3 (a) 和 (b)］。由此可见来源不同所带来的微量杂质对固相光谱的影响是不能忽视的。

（4） 溶剂和浓度

液相光谱鉴别化合物的异同须采用同一种溶剂和相同的浓度，因为溶剂本身有一些吸收峰能把试样的弱吸收掩盖；另外氢键等溶剂效应在不同浓度下作用强弱不等，也能够引起光谱的变化。

（5） 吸收峰的相对强度

对比光谱的异同不仅要注意每个吸收峰的位置是否一致，而且要注意各个峰彼此之间的相对强度是否符合，否则就可能是结构上的微小差别引起的。例如去甲氧基利血平与利血平，由于只差一个甲氧基，它们的光谱除了几个峰的相对强度有出入外，几乎没有太突出的不同处(图 3-4)。如将等摩尔比的 2,3-二甲基-6-甲氧基吲哚加入去甲氧基利血平 0.1*M* 氯仿溶液中后，所得光谱与利血平的完全相同，由此证明二者仅在 6 位差一个甲



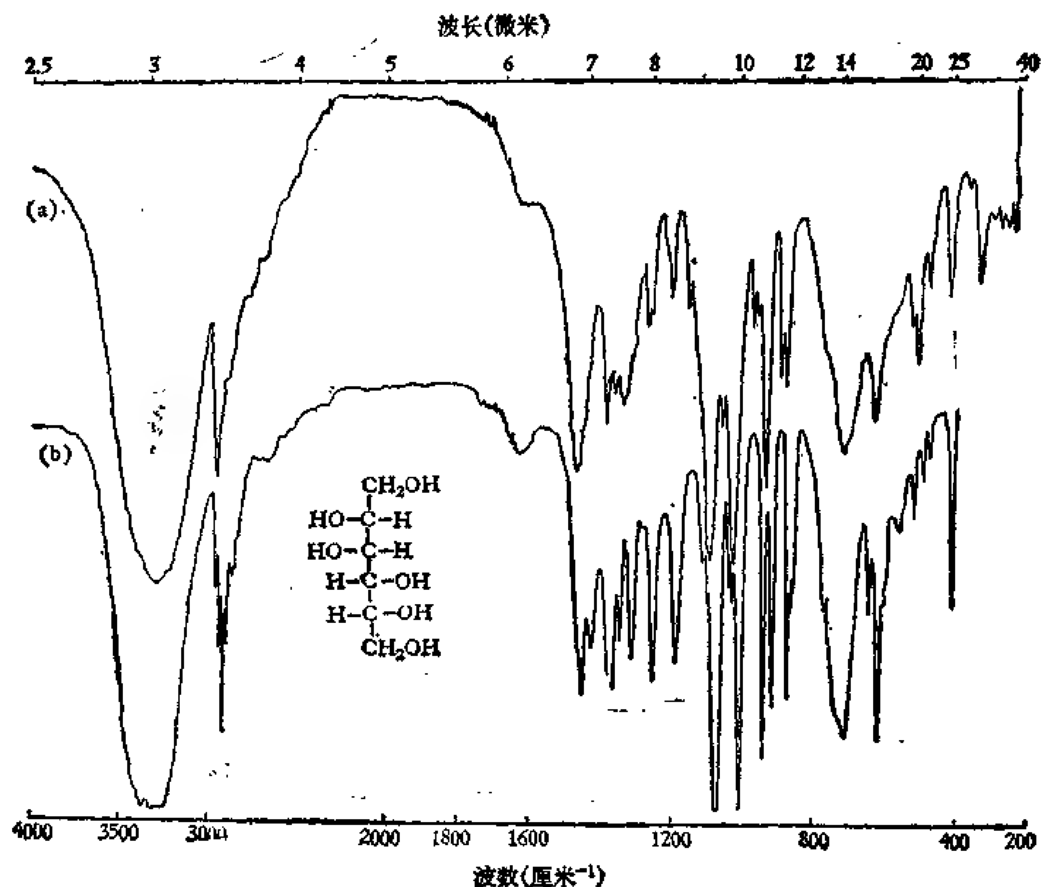


图 3-3 来源不同的 d-甘露糖醇

(a) 熔点 163—4℃; (b) 熔点 157—9℃.

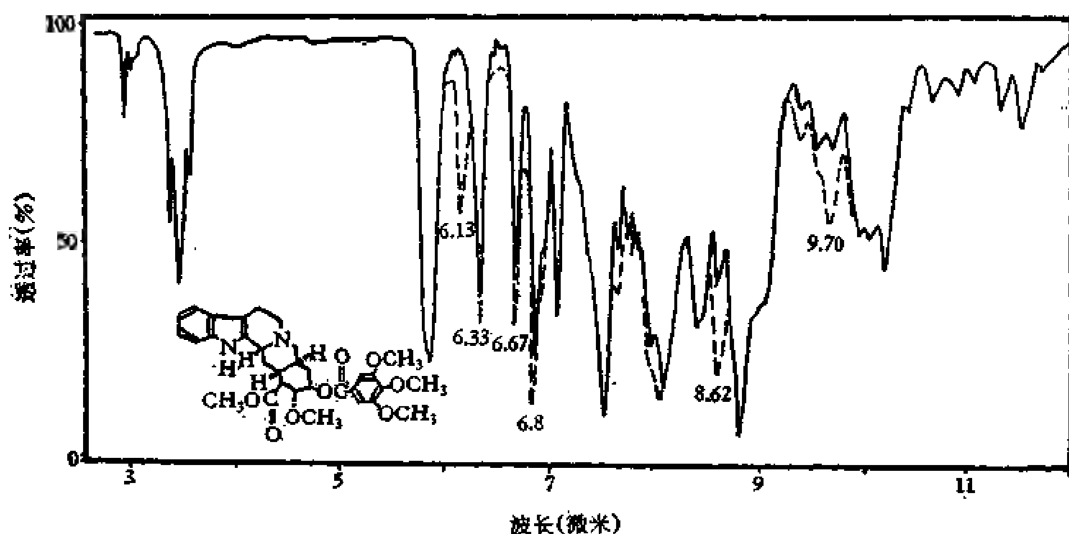


图 3-4 去甲氧基利血平与利血平的液相光谱,氯仿溶液(0.13 摩尔),池厚 0.1 毫米

虚线为利血平与去甲氧基利血平不同之处.

氧基.

3-1-2 鉴别光学异构体

旋光性化合物的左、右对映体的固相红外光谱是相同的. (R) 和 (S)-α-氨基酸的固

相光谱就是例子 [J. Am. Chem. Soc., 77, 5708 (1955); 78, 363 (1956)].

对映体和外消旋体由于晶格中分子的排列不同，使它们的固相光谱彼此不同. 如(－)和(±)樟柳碱氢溴酸盐[图 3-5 (a) 和 (b)]. 而溶液或熔融的光谱就完全相同(图 3-6).

人工合成光学活性化合物，除非用立体专属性的化学反应能得到具有旋光的产物外，通常都是生成外消旋体，析分需要较多的产品和花费相当多的时间，如欲迅速简便的确定合成是否成功，可直接对比合成品和天然物的液相光谱. 也有个别报道它们的固相光谱相同的例子，如合成的利血平外消旋体与天然的左旋体碘化钾片光谱完全相同 [Tetrahedron, 2, 1 (1958)].

非对映异构体因为是二种不同的化合物，所以无论是固相，还是液相光谱均不相同，尤其在指纹区有各自的特征峰. 但是大分子的差向异构体如高三尖杉酯碱与表高三尖杉酯碱，由于彼此晶格不同，固相光谱的差别较大，而液相光谱差别很小，这是应该注意的问题.

3-1-3 区分几何(顺、反)异构体

对称反式异构体中的双键处于分子对称中心，在分子振动中键的偶极矩变化极小，因

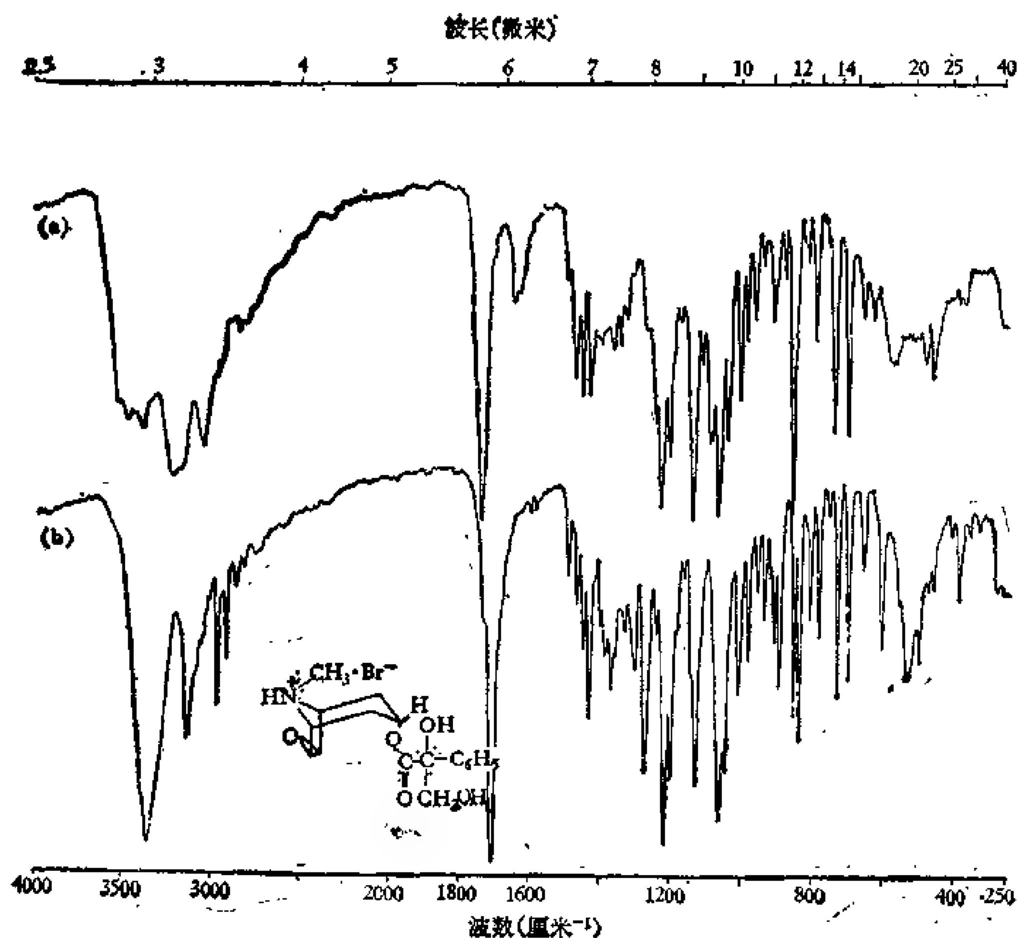


图 3-5 樟柳碱，HBr 固相光谱

(a) 左旋体；(b) 消旋体.

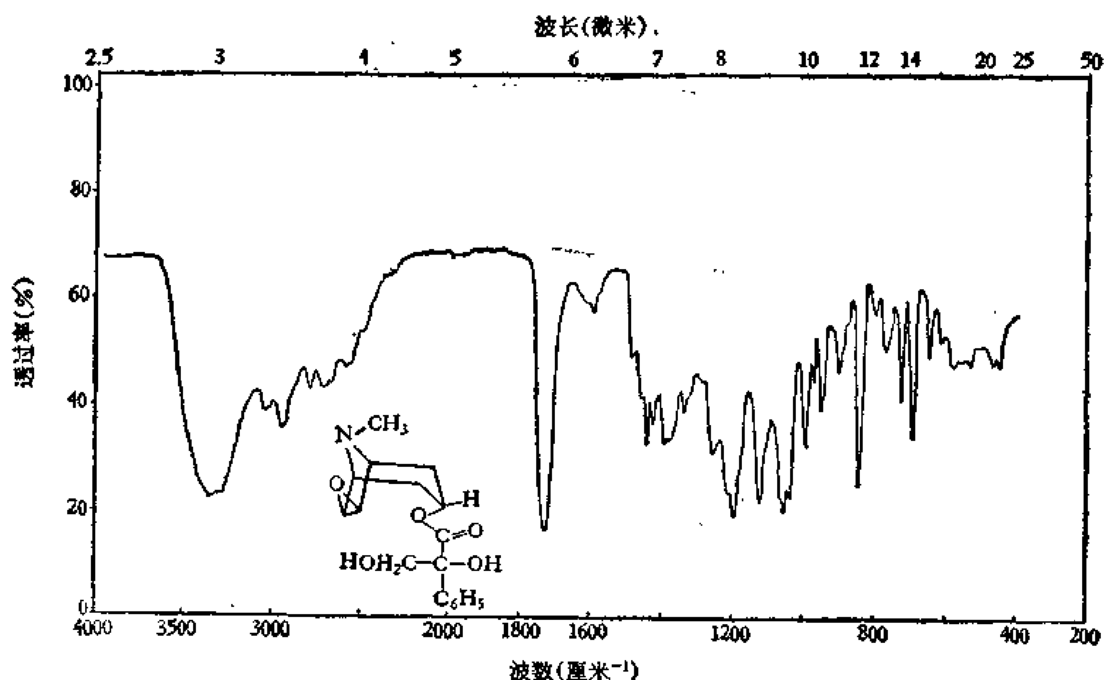
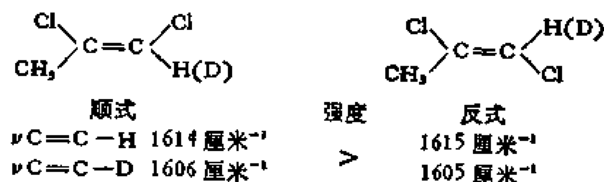


图 3-6 左旋和消旋樟柳碱 · HBr 的熔融光谱

此在光谱中不出现双键吸收峰. 顺式异构体无对称中心,偶极矩有改变,故有明显的双键特征峰,以此可区分顺、反异构体.

不对称的分子，由于反式异构体的对称性比顺式异构体高，因此双键的特征峰前者弱，后者强. 如二氯丙烯顺、反异构体，从双键特征峰位置很难区分. 但顺式异构体的吸



收峰远比反式的强,因此同时测量二者相同浓度的光谱,可以从双键峰的强弱予以区分.

3-1-4 区分构象异构体

同一种化学键在不同的构象异构体中的振动频率是不一样的. 以构象固定的六元环上的C—Y键为例，平展的C—Y键伸缩振动频率高于直立键，原因在于直立的C—Y键垂直于环的平面，其伸缩振动作用于碳上的复位力小；Y若在平展键，C—Y的伸缩振动使环扩张,复位力大,所以振动频率高. 表 3-1 列有各种 C—Y 键的频率范围.

三萜化合物A环C_4上有偕二甲基,使环变形,因此C_3—OH的伸缩振动频率,直立键的比平伏键的高 ($\nu^{直立}_{C-O}$ 1065 厘米$^{-1}$ > $\nu^{平伏}_{C-O}$ 1020 和 1040 厘米$^{-1}$).

研究构象异构体要注意相的问题. 固态结晶物质通常只有单一的构象，而液态样品大多是多种构象异构体的混合物，因此二种相的光谱不尽相同. 如果固相和液相光谱相同,则表明该化合物只有一种构象.

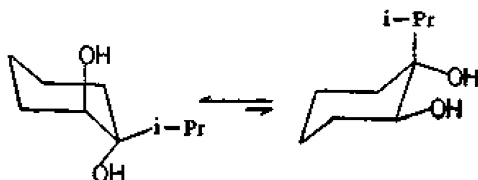
环状邻位双羟基化合物可以利用羟基之间的氢键推定构象：有分子内氢键的羟基特征峰波数低于游离羟基的波数 ($\nu^{缔合}_{OH}$ ~ 3590 厘米$^{-1}$, $\nu^{游离}_{OH}$ ~ 3630 厘米$^{-1}$). 氢键越强，二

表 3-1 环己烷中 C—Y 键伸缩振动频率(厘米$^{-1}$)

C—Y	ν_{C-Y}	
	直立键	平伏键
C—D	2146 或 2139—2164	2174 2171—2177
C—Cl	646—730	736—856
C—O (C—OH)	996—1036	1037—1044
C—O ($C—OCH_3$)	1086—1090	1100—1104
C—O (COAc)	1013—1022	1025—1031

者波数差越大. 如 1,2-环己顺式双醇的 $\Delta\nu = \nu_{OH}$(游离) $- \nu_{OH}$(缔合) $= 39$ 厘米$^{-1}$. 反式的氢键比顺式的弱,所以 $\Delta\nu$ 只有 32 厘米$^{-1}$. 1,2-环戊顺式双醇的氢键更强, $\Delta\nu = 61$ 厘米$^{-1}$. 反式环戊双醇只有游离羟基吸收峰.

游离羟基和缔合羟基峰的强度与构象的量成正比. 有烷基取代的环己双醇,二种构象的比例与烷基大小有关. 烷基是甲基时,顺、反二种构象异构体的量相等,所以二种羟基峰强度相同. 烷基是乙基时,缔合羟基峰减弱. 若是异丙基就只能见到游离羟基峰.不再存在双平展羟基的构象异构体,因为当异丙基处于直立键时,不仅有 1,3 障碍作用,而



且还同邻位平展羟基有空间斥力,能量太高.

又如 2,4-二硫环己醇—1 分子中的直立羟基同硫原子之间有氢键,平展羟基则无,因



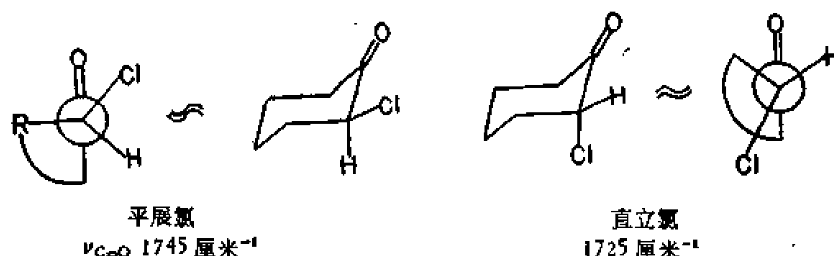
此可以从羟基的特征峰位置及峰形将二种构象区分开. 二氧六环亦然,只是氧原子没有硫原子大,所以 $\Delta\nu$ 值较小,对比数据列于表 3-2.

表 3-2 二硫和二氧环己醇不同构象异构体中羟基波数(厘米$^{-1}$)

化合物	平展羟基		直立羟基		$\Delta\nu$ (平展—直立)
	ν_{OH}	ν_{C-OH}	ν_{OH}	ν_{C-OH}	
	3610 (游离 OH)	~1060	3520 (氢键)	~964	90
	3640 (同上)	1050—1030	3600 (同上)	~1000	40

α-卤代环戊(己)酮、酯、酰氯和酰胺等 α-位的卤素有平展和直立二种构象异构体,它

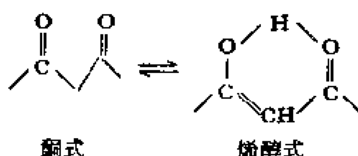
们的羰基吸收峰分别为 1745 和 1725 厘米$^{-1}$. 平展卤素异构体中氯同氧处对峙式，有场效应，所以 $\nu_{C=O}$ 频率高. 二个峰的强弱与异构体的量成正比，而二个异构体的量随相、温度和溶剂不同而变. 如果环上有大基团取代就只有一种能量低的构象异构体.



平展氯 $\nu_{C=O}$ 1745 厘米$^{-1}$　　　直立氯 1725 厘米$^{-1}$

3-1-5　区分互变异构体

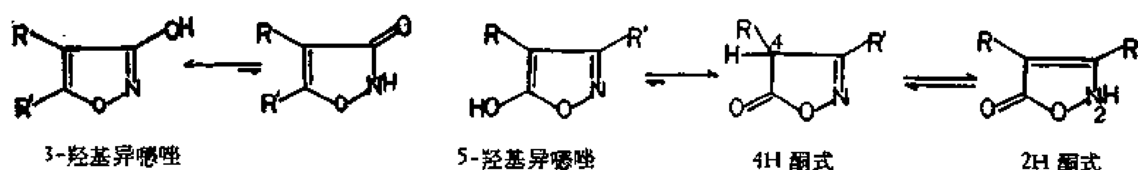
有机化学中经常碰到互变异构现象，如 β-双酮有酮式和烯醇式二种，红外光谱极容易区分它们. 在四氯化碳溶液中酮式在 ～1730 厘米$^{-1}$ 有二个峰. 烯醇式只有一个氢键



酮式　　烯醇式

螯合的羰基峰，振动频率降至 1650 厘米$^{-1}$，比酮式低 80—100 厘米$^{-1}$. 同时在 1640—1600 厘米$^{-1}$ 区有共轭双键特征峰，强度与羰基近似.

羟基杂环化合物也经常产生互变异构. 如 3-羟基异噁唑以烯醇式为主. 5-羟基化合物则以酮式稳定：4H 酮式显示强 $\nu_{C=O}$ 1810—1790 厘米$^{-1}$ 和一弱 $\nu_{C=N}$ ～ 1620 厘米$^{-1}$



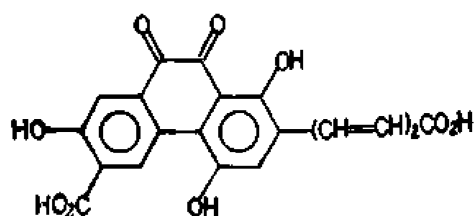
3-羟基异噁唑　　　5-羟基异噁唑　　　4H 酮式　　　2H 酮式

特征峰. 2H 酮式为 α, β 不饱和羰基，$\nu_{C=O}$ 降至 1740—1720 厘米$^{-1}$，双键峰(1645—1615 厘米$^{-1}$) 因共轭得到加强.

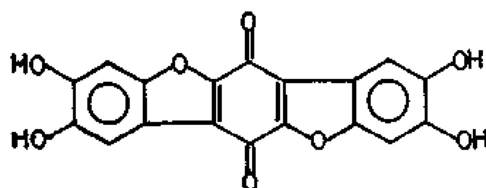
3-2　定 性 分 析

根据主要的特征峰可以确定化合物中所含官能团，以此鉴别化合物的类型. 如某化合物的图谱中只显饱和C—H特征峰，就是烷烃化合物. 如有=C—H 和 C=C 或 C≡C 等不饱和键的峰，就属于烯类或炔类. 其它官能团如 H—X, X≡Y, >C=O 和芳环等也较易认定，从而可以确定化合物为醇、胺、腈或羰基等.

同一种官能团如果处在不同的化合物中，就会因化学环境不相同而影响到它的吸收峰位置，为推定化合物的分子结构提供十分重要的信息. 以羰基化合物为例，有酯、醛和酸酐等，利用化学性质有的容易鉴别，有的却很困难，而红外光谱就比较方便和可靠. 例如革菌酸 (thelephoric acid) 早先用化学方法确定结构式为 (A). 后经红外检测该品的还



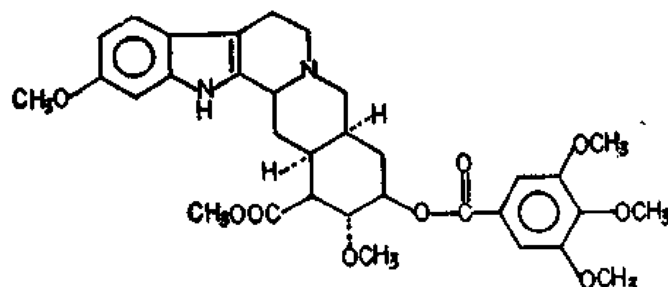
(A) $C_{20}H_{12}O_9$



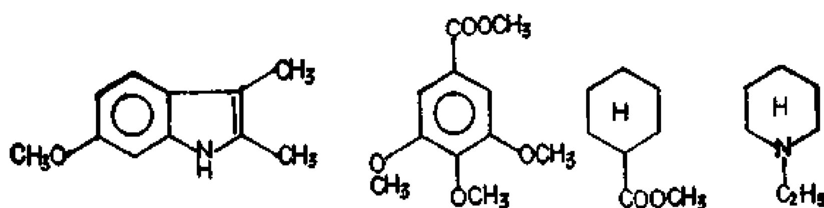
(B) $C_{18}H_8O_8$

原乙酰化合物,仅见到 1760 厘米$^{-1}$ 乙酰酯基峰．革菌酸原有的 1629 厘米$^{-1}$ 强峰变为弱峰,表明分子中原先并无羰基,其正确结构式为 (B) [*Tetrahedron*, **10**, 135 (1960)].

红外光谱用于定性方面的另一长处是 5000—1250 厘米$^{-1}$ 区内官能团特征峰与紫外光谱一样有加和性，可用它鉴定复杂结构分子或二聚体中含官能团的各个单体．如利血平 0.1 摩尔氯仿溶液光谱与含等摩尔的 6-甲氧基吲哚、三甲氧基苯甲酸甲酯、环己甲酸酯

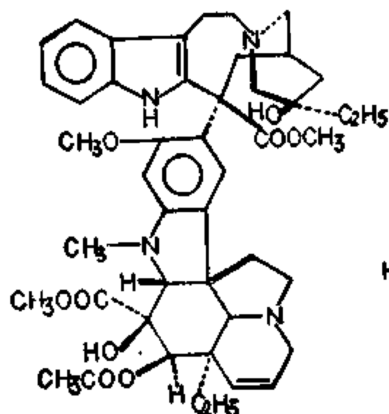


利血平

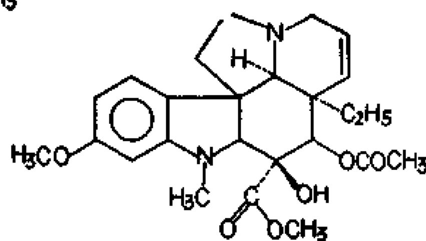


6-甲氧基吲哚　　三甲氧基苯甲酸甲酯　环己甲酸酯　N-乙基六氢吡啶

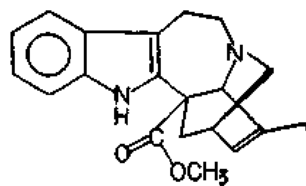
和N-乙基六氢吡啶四个化合物 0.1 摩尔浓度氯仿溶液光谱中5000—1250 厘米$^{-1}$区内的吸收峰位置及相对强度均十分相似．长春碱与等摩尔的文朵灵碱和长春花碱的氯仿溶液光谱在上述区内的峰也完全一致，表明后二个单体中的官能团存在于二者聚合的长春碱中 [*Bull.* Soc. Chim. France, 1509 (1963)].



长春碱 (vinblastine)



文朵灵碱 (vindoline)



长春花碱 (catharanthine)

3-3 定量分析

红外分光光度计同其它分光光度计一样，可按照朗伯-比尔定律进行定量分析.

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l$$

式中 I_0 为入射光强度；I 为透过光强度；c 是溶液浓度，以克/升表示；l 是吸收池厚度，以厘米表示；此时 k 为吸光系数，即单位长度和单位浓度溶液中溶质的吸收度. 如果浓度是以摩尔数/升表示，则 k 应为 ε（摩尔吸光系数）. 由于红外分光光度计狭缝远比一般光电比色计的宽，通过的光波长范围大，使某一定波数处的最高吸收峰变矮变宽，影响直观的强度，加之吸收池、溶剂和制备技术不易标准化等各方面的因素，使其精密度较紫外光谱为低.

基于混合物的光谱是每个纯成分的加和，因此可以利用光谱中的特定峰测量混合物中诸成分的百分含量. 有机化合物中官能团的力常数有相当大的独立性，故每个纯成分可选一、二个特征峰，测其不同浓度下的吸收强度，得到浓度对吸收强度的工作曲线. 用同一吸收池装混合物，分别在其所含的每个纯成分的特征峰处测定吸收强度，从相应的工作曲线上求取各个纯成分的含量. 如杂质在同一处有吸收就会干扰含量，克服这个缺点的方法是对每个成分同时测量二个以上特征峰的强度. 并在选择各成分的特征峰时尽可能是它的强吸收峰，而其他成分在其附近吸收很弱或根本无吸收.

测量吸收峰的强度可用基线法. 以青霉素G钠盐为例，标准品在 700 厘米$^{-1}$ 和 850 厘米$^{-1}$ 处的特征峰入射光强度 I_0 是从峰二侧的谷所作的切线度量，透过光强度 I 是从最高点量的（图 3-7）.

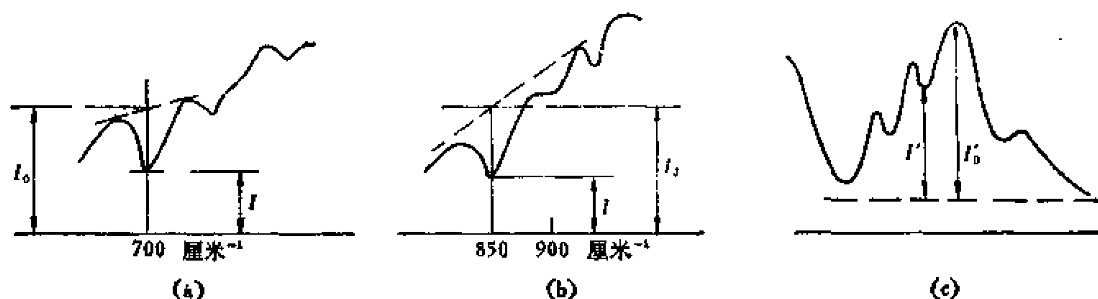


图 3-7 (a) 和 (b) 示基线法求吸收峰强度；(c) 示偏斜比值法求吸收峰强度.

纯青霉素G钠盐配三个以上浓度测定 I_0 及 I，以 $\lg \frac{I_0}{I}$ 对浓度作图得工作曲线，然后根据混合物所测定的 $\lg \frac{I_0}{I}$ 值，可以从工作曲线上得出青霉素的含量.

当分析成分的特征峰靠近测试样品中主成分的吸收峰时，可采用偏斜比值法，如氨基丙酸在某区的吸收如图 3-7 (C) 所示可得比值 $\frac{I'_0}{I'}$，以 $\lg \frac{I'_0}{I'}$ 对浓度作出工作曲线，然后如上法求得含量.

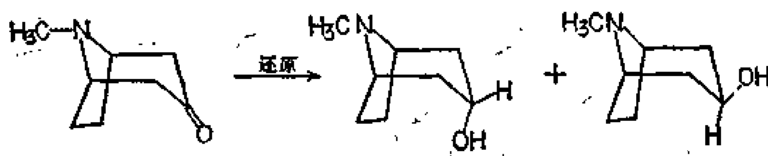
如果吸收峰的形状和狭缝等因素变动时，最好用峰的面积计算强度. 峰的面积可用积分仪求或用质地均匀的纸按峰的轮廓描后剪下称量. 以峰的面积求强度的优点是与狭

缝的宽度无关．以上仅限于溶液光谱．

固体混合物可压成溴化钾片，用测微计测片的厚度进行定量．可采用内标法，在溴化钾粉中掺入1—2%硫氰化钾作内标，二者充分研匀后，制备数个样品浓度的片子，然后以样品某峰强度与SCN峰（2125厘米$^{-1}$）强度比值对样品百分浓度作出工作曲线．混合物与含有硫氰化钾的溴化钾粉压片后测量之，根据混合物中样品特征峰强度与SCN峰强度比值，就可以从工作曲线上得出混合物中样品的百分含量．

今举二个实例：

例1 托品酮用各种还原剂在不同时间、温度和溶剂中所得还原产物托品醇和假托品醇的量，可用红外光谱快速测量，精确度为±3%，与用过氯酸在冰醋酸中非水滴定结



果相符．托品酮根据羰基峰（1720厘米$^{-1}$）强度定量．托品醇和假托品醇分别用958和1020厘米$^{-1}$处峰的强度[图3-8(a)]从工作曲线[图3-8(b)]上求得．

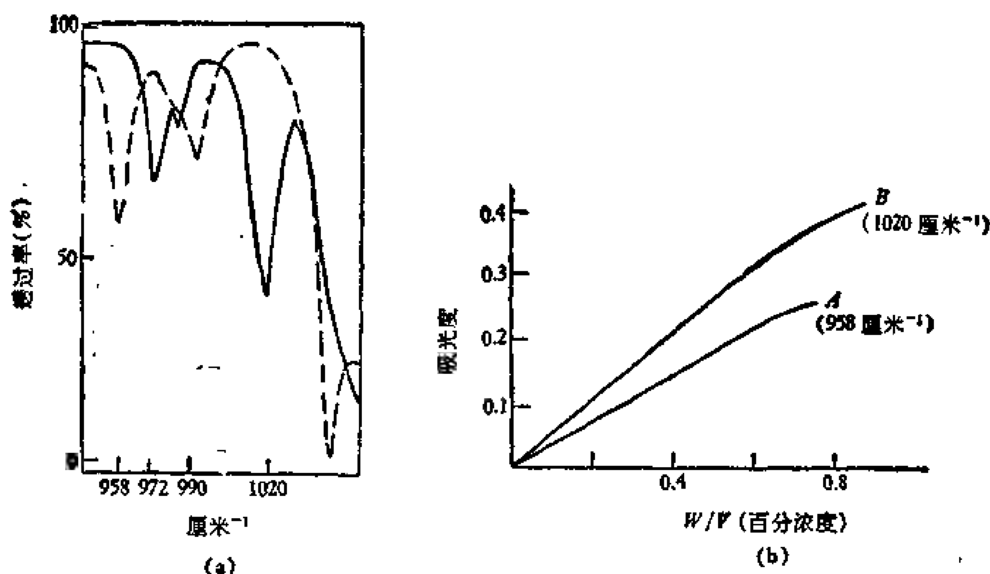


图3-8 (a) 托品醇(----)和假托品醇(——)在CS_2溶液中部分吸收光谱；(b) 托品醇(A)和假托品醇(B)工作曲线．

例2 工业二甲苯中邻、间和对位三种同分异构体的定量．三者的C—H弯曲振动(γ_{C-H})峰位置不同：邻二甲苯是741厘米$^{-1}$、间位是690厘米$^{-1}$、对位是794厘米$^{-1}$，见图3-9(a)，(b)和(c)．先以环己烷为溶剂将邻、间和对位二甲苯分别配成三种以上不同浓度的标准溶液，置于0.025或0.05毫米厚的吸收池中，以1微米/分描速分别测定741，690和794厘米$^{-1}$处的吸光度，得出吸光度与样品百分含量的工作曲线（图3-10）是三条直线，符合比尔定律．然后测定工业二甲苯[图3-9(d)]上述三个峰的吸光度，即可从工作曲线上得到三个异构体的百分含量．

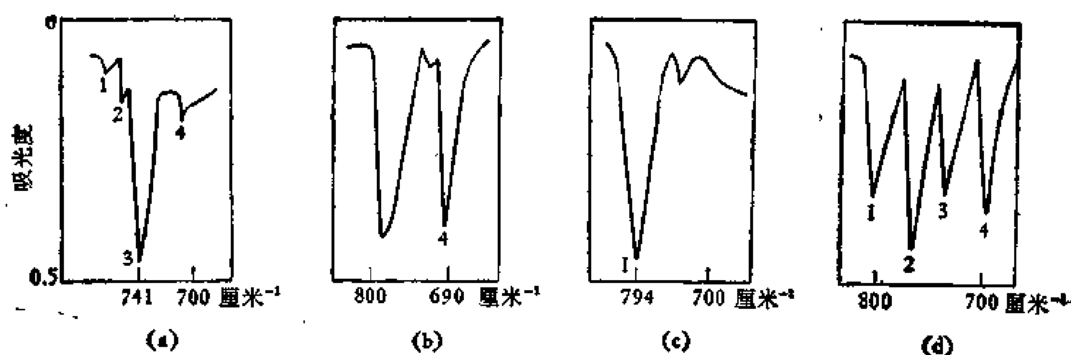


图 3-9 邻(a)、间(b)对位(c)二甲苯和工业二甲苯(d)部分特征峰,环已烷溶液

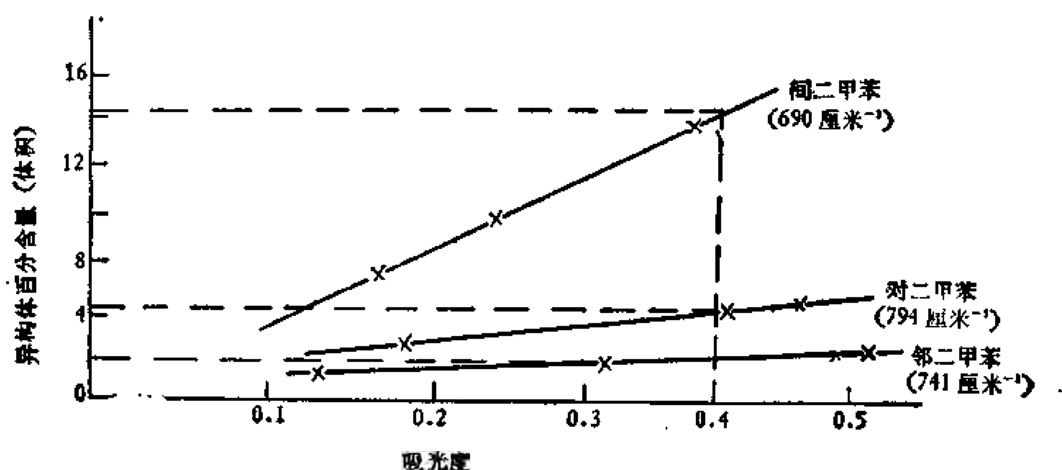


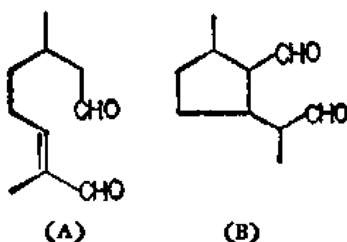
图 3-10 邻、间、对位二甲苯百分含量对吸光度工作曲线

3-4 鉴定样品纯度和指导分离操作

通常纯样品的光谱吸收峰较尖锐,彼此分辨清晰. 如果含 5% 以上杂质,由于多种分子各自的吸收峰互相干扰,常降低每个峰的尖锐度,有的线条会模糊不清. 加之有杂质本身的吸收,使不纯物的光谱吸收峰数目比纯品多,故与标准图谱对比即可判断纯度.

红外光谱检查纯度的灵敏度取决于样品和杂质的结构. 有强吸收基团的杂质容易被检查出来,因为含 5% 就会出现假峰. 例如叔丁基乙炔(分子量 70,沸点 39℃)如若含乙醚(分子量 74,沸点 35℃)用气相色谱很难将它们分开,当然也就鉴别不出来. 但在红外光谱上,由于醚键的伸缩振动在 1120 厘米$^{-1}$ (ν_{C-O-C}) 附近是强吸收,而叔丁基乙炔在该处无吸收,因此反而显得灵敏.

在有机合成工作中用红外光谱鉴别产品纯度很方便,因为合成前体是已知的. 如以



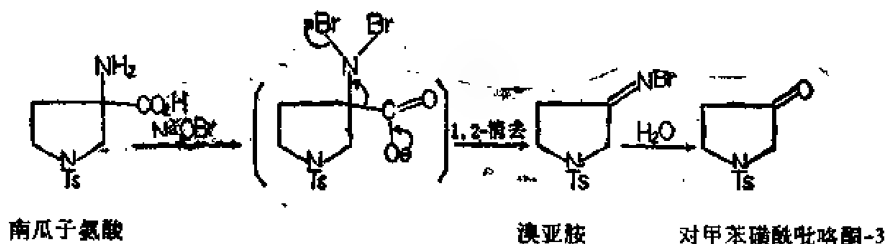
脂肪双醛（A）为原料在酸性条件闭合得（B），（B）的红外光谱中除 2700（醛基的 C—H）和 1718 厘米$^{-1}$（$>$C═O）峰外，若在 1689 和 1640 厘米$^{-1}$ 有弱的吸收峰，显然是 α，β-不饱和羰基的吸收峰，表明产品中杂有原料（A）.

用红外光谱鉴定样品纯度应配成浓溶液，杂质容易被发现．通过反复精制或改变精制方法，杂质峰逐渐变小直至消失，用以指导精制的次数和判别精制的效果．若将纯品溶液放在参照光路中，含杂质的样品溶液置于样品光路中，当纯品的浓度近似时，则抵消后的差示光谱是杂质的吸收光谱，据以鉴定杂质.

用柱色谱法分离植物中的无色物质，或用分馏法分离挥发油等，均可根据每个馏分红外光谱中某些峰的消长情况指导馏分的收集和分离操作.

3-5 研究化学反应中的问题

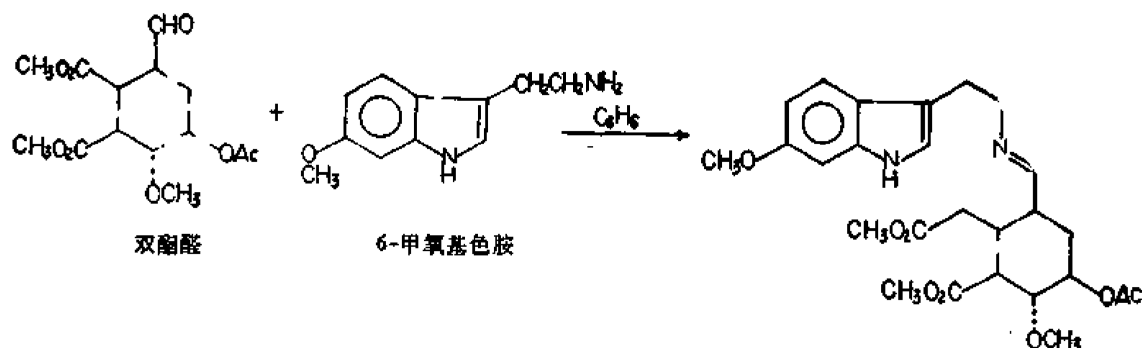
在化学反应过程中可直接用反应液或粗品进行检测．根据原料和产物特征峰的消长情况，对反应进程、反应速度和反应时间与收率的关系等问题能及时作出判断．例如南瓜子氨酸与次溴酸钠反应，由于红外光谱考察及时，发现粗品无羰基峰，仅有 6.08 微米的



南瓜子氨酸　　溴亚胺　　对甲苯磺酰吡咯酮-3

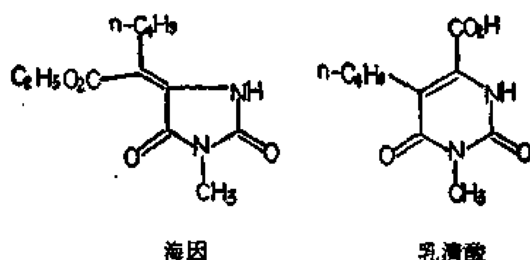
C—N 强峰，放置过夜后的粗品在 5.60 微米处出现很强的

利血平的全合成，由于大量应用红外光谱而取得显著成效的事为化学界所熟知[*Tetrahedron*, 2, 1 (1958)]. 其中如双酯醛同6-甲氧基色胺缩合成希夫碱的反应，经红外光谱跟踪，发现仅数分钟就出现席夫碱特征峰（$\lambda_{N=C}$ 5.98 微米）. 延长反应时间或增加醛的量该峰反而消失. 再用α-位有取代基的色胺同过量乙醛作模拟试验也出现相同情况，



表明$\nu_{N=C}$峰的消失不是由于吲哚α-位氢同席夫碱基发生分子内环合. 从而迅速的找到反应的关键在于控制醛的用量和反应时间.

不同的杂环化合物常常是由同一种前体经不同的环合方式生成的，如海因类和乳清



酸类是同一前体因环合方式不同产生的异构体. 由于前者是五元环酮（$\nu_{C=O}$ 1775 厘米$^{-1}$），羰基波数比后者（$\nu_{C=O}$ 1706 厘米$^{-1}$）高，因此用红外光谱考察环合条件，可以迅速判断反应是否朝预期方向进行.

第四章　红外光谱图的解析

红外光谱图通常采用透过率为纵坐标，表示吸收峰的强度；而用波数（厘米$^{-1}$，cm^{-1}）

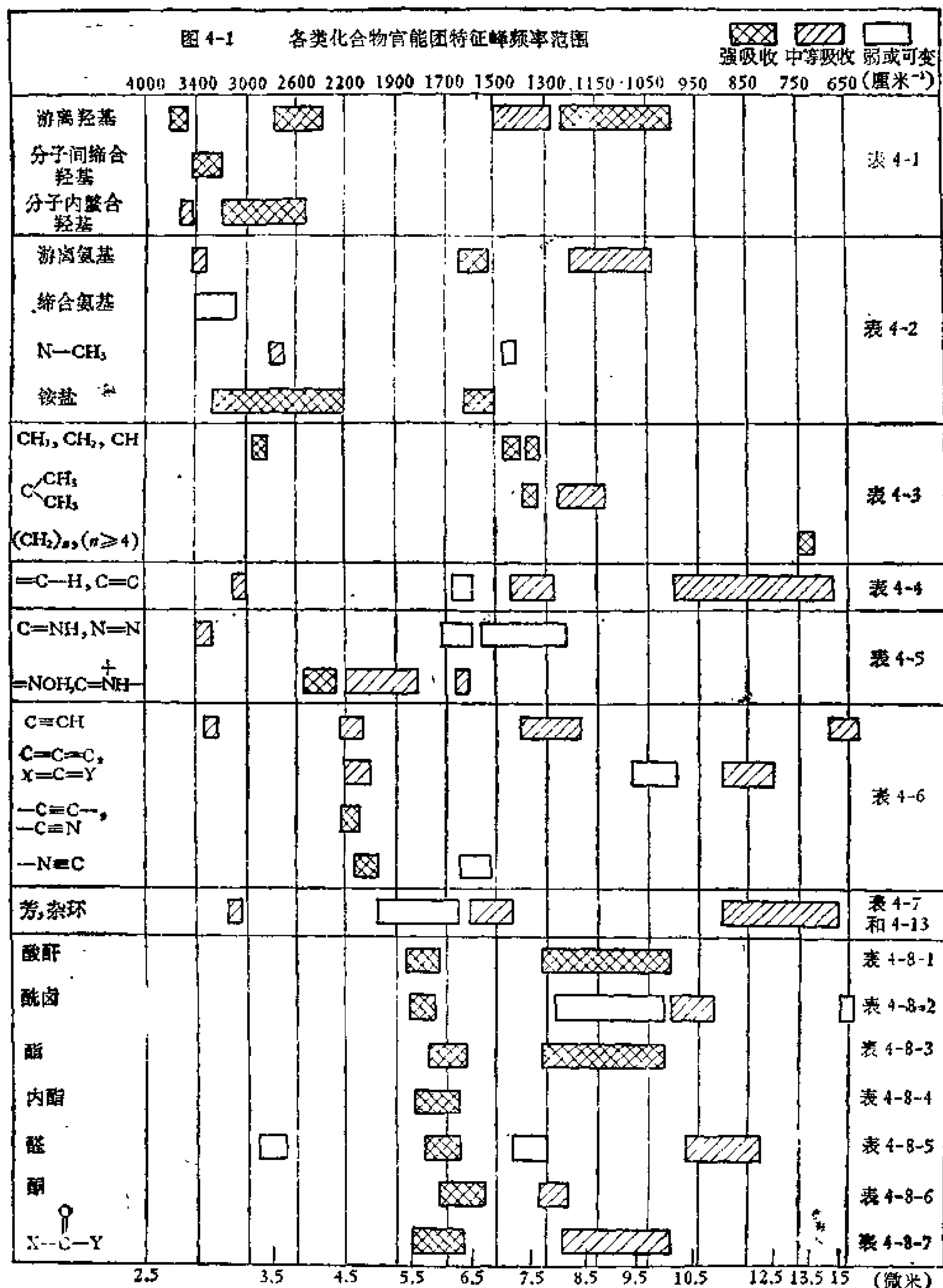


图 4-1　各类化合物官能团特征峰频率范围

4000 3400 3000 2600 2200 1900 1700 1500 1300 1150 1050 950 850 750 650 (厘米$^{-1}$)

羧酸 —— 表 4-8-8
羧酸离子
氨基酸 —— 表 4-8-9
酰胺 —— 表 4-8-10

硝基化合物
亚硝基化合物 —— 表 4-9
硝酸酯、亚硝酸酯
氮氧化合物

O—CH$_2$—O—
三元环醚
醚类 —— 表 4-10
缩酮、半缩酮
过氧化合物
臭氧化合物

硫醇
RC⩵S
R—C(=S)—N< —— 表 4-11
砜类
亚砜类

含磷化合物，P—N
P—O—C —— 表 4-12
P—O，P(=O)—OH

卤化合物，C—F
C—Cl —— 第十七章
C—Br
C—I

指纹区　1300—625 厘米$^{-1}$ (7.7—16 微米)，此区峰除了由C—C，C—O单键的伸缩振动和C—H，C—O等键的弯曲振动产生吸收外，多数吸收峰系整个分子转动和原子间键振动的加和，故较难指定其归属。但对每个化合物言，此区峰类似人的指纹，具有明显的特征，主要用于区别化合物的异同。

今将各类化合物和官能团的特征吸收峰频率范围列于图 4-1。

4-1　各类化合物特征峰振动频率表

特征峰振动频率表按各类有机化合物所含主要官能团振动频率大小编排，如醇类的羟基特征峰 (ν_{OH} 3670—3580 厘米$^{-1}$) 在最高波数区，排在首位"表 4-1"。胺类的氨基伸缩振动峰 (ν_{NH} 3500—3300 厘米$^{-1}$) 波数略低于羟基，排在醇后"表 4-2"。这样在对表的反复检索过程中，有利于熟悉和掌握各类化合物特征峰出现的位置，提高分析图的能力。

表 4-1　醇和酚的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第五章)

羟基类型	ν_{O-H}	δ_{O-H}	ν_{C-OH}
(1) 游离羟基	3670—3580 尖	1500—1250 强，宽	1230—1000 强
伯醇	3643—3630 中，尖	1350—1260	1075—1000
仲醇	3635—3620 中	1350—1260	1130—1030
叔醇	3620—3600 中	1410—1310	1170—1100
酚	3610—3590 中	1410—1310	1230—1140
肟	3650—3500 中		
过氧化合物	~3550 中		
氘代羟基	2780—2400 可变		
(2) 分子间缔合羟基	3550—3200		
二聚体	3550—3450 中，较尖		
多聚体	3400—3200 强，宽		
羧酸二聚体	3300—2500 极宽(另有C═O特征峰)		
(3) 分子内缔合羟基	3600—2500		
π 氢键	3600—3500	如	
五元环氢键	3570—3450 中，较尖	如	
六元螯合氢键	3200—3000 强，宽大	如	
共轭螯合氢键	2700—2500 宽大	如	
(4) 结晶水	3600—3100 弱，尖	1645—1615 宽，弱	

表 4-2-1 胺和肼的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第六章)[1]

氨基类型	ν_{N-H} 3509—3300	δ_{N-H} 1660—1550	ν_{C-N} 1360—1020
(1) 脂肪伯胺 RNH_2	ν_{as} 3398—3380，弱尖 ν_s 3340—3324，弱尖	1650—1590，中(面内)	1079 $\mp$ 11，中 ($R-CH_2-NH_2$) 1040 $\mp$ 3，中 ($R_2>CH-NH_2$) 1030 $\mp$ 8，中 ($R_3>C-NH_2$)
(2) 脂肪仲胺 $R_2>NH$	3360—3310 弱	1650—1550 弱	1139 $\mp$ 7，中（一级 α-碳） 1181 ± 10 中（二级 α-碳）
(3) 脂肪叔胺 $R_3>N$	—	—	1230—1030
(4) 芳香伯胺 $ArNH_2$	ν_{as} 3509—3460 中 ν_s 3416—3382 中	1650—1590，中(面内) 910—650，中宽(面外)	1340—1250 强
(5) 芳香仲胺	3495—3430	1510，弱	1350—1280 强
(6) 芳香叔胺	—	—	1360—1310 强
(7) 脂肪-芳香仲胺	~3450 中		1360—1280 强 ($\nu_{C_{Ar-N}}$) 1280—1180 中 ($\nu_{C_{R-N}}$)
(8) 肼类	ν_1 3427—3350 弱 ν_2 3327—3139 中	1650—1590 强	
(9) 杂环类 NH	ν_{as} ~3500 ν_s ~3410		
(10) $>N-CH_3$	2805—2760	1460—1430 (δ_{C-H})	
(11) $>\overset{+}{N}(H)-CH_2-$	—	1440—1400 (δ_{C-H})[2]	
(12) $>N-D$	2600—2400，变		
(13) 缔合 N—H···	3400—3100，宽		

1) 为非极性溶剂中测定的数据。

2) [illegible]

续表 4-2-2

铵盐类型	$\nu_{\overset{+}{N}H_3}$, $\overset{+}{N}H_2$ 和 $\overset{+}{N}H$	$\delta_{\overset{+}{N}H_3}$, $\overset{+}{N}H_2$ 和 $\overset{+}{N}H$	其它峰
(3) 叔铵盐 $R_3\overset{+}{N}H$	2740—2250 宽大或-群尖锐吸收峰	—	~1250 中 (ν_{CN})
(4) 季铵盐	—	—	1000—950 中强
(5) 席夫碱或吡啶盐 $>C=\overset{+}{N}H-$	2500—2300 中强，宽峰或-群尖峰	—	2200—1800 中（一至数个峰，为亚铵峰 $\nu_{\overset{+}{N}H}$） ~1680 中(为 $\nu_{C=\overset{+}{N}}$)

表 4-3 烷烃的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第七章)

基团类型	ν_{as}C—H	ν_sC—H	δ_{as}C—H δ_sC—H	骨架振动
(1) CH_3—C	2970—2950 强	2880—2860 强	1470—1430 中 1380—1370 中	
$(CH_3)_3C$—			1395—1385 1370—1365（后一峰比前一峰强一倍）	1253—1235 中 1208—1165 中
$(CH_3)_2CH$—			1385—1380 1370—1365（二峰强度相等）	1175—1165 中 1150—1130 变
CH_3O	2850—2810 中		1455—1430	
CH_3N	2820—2760 中		1460—1430	
(2) C—CH_2—C	2940—2920 中	2860—2840 中	1468—1448 中	
环丙烷 CH_2	3080—3040 弱			1020—1000 中
环氧 CH_2 (C—C三元环)	3060—3040 弱			1020—1000 中
氮丙啶 CH_2 (NH)	~3050 弱			
$(CH_2)_n$ $n\geq4$				750—720 中（$n<4$ 时无实用价值）
—$(CH_2)_4$—O—				742—734
$CH_2(O-)_2$	2820—2710中，双峰		1485—1350	
(3) $>$CH	2900—2800 弱		1375—1340 弱	

表 4-4　烯烃的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第八章)

类　型	$\nu_{=CH_2}$	$\nu_{=CH}$	$\delta^{面外}_{=CH_2}$倍频	$\nu_{C=C}$	$\delta^{面内}_{=CH_2}$, $_{=CH}$	$\delta^{面外}_{=CH_2}$[1], $_{=CH}$
(1) $RCH=CH_2$	3095--3075 中	3040--3010 中	1856 1800 中	1655—1640 强	1420—1405 强 1300—1290 弱	915—905 强 995—985 中
(2) $R_1R_2C=CH_2$	3095--3075 中	—	1800--1750 中	1658--1648 中	1420—1410 强	895—885 强
(3) $R_1HC=CR_2H$ (Z)	—	3040--3010 中	—	1665—1625 变	~1400 中	735—675 中 (大多在 690)
(4) $R_1HC=CHR_2$ (E)	—	3040--3010 中	—	1675—1665 比顺式弱	1310—1290	980 968 中
(5) $R_1R_2C=CR_3H$	—	3040--3010 中	—	1680—1665 弱或不见	—	850—790 中 (变化较大)
(6) $Ar\rangle C=C\langle$	—	—	—	1625 极强	—	980—965 (反式烯) 795--770 (顺式烯)
(7) $O=C\rangle C=C\langle$	—	—	—	1600 极强	—	—
(8) $C\equiv C\rangle C=C\langle$	—	—	—	1620 1600		
(9) $X\rangle C=C\langle$				1650, 1590 (F)　(I)		
(10) $\rangle C=C\langle\rangle C=C\langle$				1650 1600 强	~990 (反式) ~720 (顺式)	
(11) $(C=C)_n$				1650—1580 宽		

1) 是确定$=CH_2$和顺、反双取代烯的主要特征峰。

表 4-5 亚胺、肟、脒和偶氮等 X=Y 型双键的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第九章)

化 合 物	主要峰 $\nu_{C=N}$	其 他 峰 ν_{NH}
(1) 亚胺		
R—CH=NH	1680—1660 (非缔合,溶液) 1640—1633 (缔合,凝聚态)	3400—3300 中
—C=C—C=NH	1660—1590, 变(溶液)	3265
ArCH=N—R′	1660—1630, 变	~3200 (R′=H)
ArCH=N—Ar	1645—1630, 变	—
$>C=\overset{+}{N}(H)—$	1690—1640 ($\nu_{C=\overset{+}{N}}$)	2200—1800 宽或一群峰(亚铵峰)
(2) 胍类		
$>N—C(=NH)—N<$ (游离)	1718—1590	3300—3200 δ_{NH} 1640, 强 ν_{C-N} ~1300
单取代胍盐	1660 和 1630, 强	同上(宽)
双取代胍盐	1680 和 1590, 强	同上
三取代胍盐	~1635, 强(仅有一个峰)	同上
(3) 脒		
$R—C(=NH)NH_2$	1658—1600, 强(成盐后升高)	~3500 ~3400
(4) 亚胺酸酯		
$RC(=NH)OR$ 和 $ArC(=NH)OR$	1659—1635 (固相) {脂肪族大多在高波数一边 {芳香族大多在低波数一边	
(5) 肟		
RCH=NOH	1685—1660(非缔合, 溶液) 1660—1640 (缔合,凝聚态)弱	ν_{OH} 3660 3500
(6) 吖嗪或缩肼		
$>C=N—N=C<$	1664—1635, 极强	
(7) 腙		
$—C=N—NH_2$	1650—1590	
—C=N—NHR(Ar)	1640—1610	
(8) 缩氨基脲		
$RCH=NNHCONH_2$	~1645	
$ArCH=NNHCONH_2$	~1610	
(9) 缩氨基硫脲		
$RCH=NNHC(=S)NH_2$	1680 1612	
(10) 偶氮		
R—N=N—R	1565—1450	
Ar—N=N—Ar	1500—1250	

表 4-6　三键和连双键化合物的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第十章)

化合物	主要峰	其他峰		
	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{\equiv CH}$	$\delta_{\equiv CH}$ 倍频	$\delta_{\equiv C-H}$
(1) 炔				
RC≡C—H	2140—2100 中	3340—3300 (CCl_4) 3300—3250 (固) 中尖	1400— 1200 中	680—610 强(脂肪基) 640 及 610 双峰 (芳香基)(CCl_4) 665—625 (固相)
RC≡CR′	2260—2100 弱	—		
RC≡C—CH_2X(OH)	~2260			
C≡C—C=C C≡C—C≡C	2270—2200 强			
C≡C—COOR(H)	2260—2235 强			
(2) 腈	$\nu_{C\equiv N}$ 瘦尖峰			
R—C≡N	2260—2240 中-弱	385—357 (δ_{X-CN})		
ArC≡N	2240—2220 强-中	385—357 (δ_{X-CN})		
C=C—C≡N	2235—2200 极强	385—357 (δ_{X-CN})		
(3) 异腈	$\nu_{N\equiv C}$			
R—N≡C	2150—2130 (固)强 2180—2100 强	~1592 (来源不明)		
ArN≡C	2125—2100 (固)强 2145 (液相) 2160 (气相)	~1592 (来源不明)		
(4) 丙二烯				
C=C=C	ν_{as} 2000—1915 中 ν_s 1100—1000 极弱	900—800 ($\delta_{C=C=C-H}$)		
(5) 异氰酸酯				
—N=C=O	ν_{as} 2275—2240 强,单峰 ν_s 1460—1340 极弱			
(6) 异硫氰酸酯				
—N=C=S	2220—2040 强,多个峰	1090, 强(脂肪族); {1250 弱(芳香族) 930 强}		
(7) 氰酸酯				
—O—C≡N	~2250 多个峰			
(8) 硫氰酸酯				
—S—C≡N	2175—2130 中强,单峰	~680 (ν_{C-S})		
R—S—C≡N	~2140			
Ar—S—C≡N	~2175 强			
(9) 甲二亚酰胺				
—N=C=N—	2155—2120 极强			
(10) 叠氮化合物				
$-N=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$	ν_{as} 2120—2088 尖强单峰 ν_s 1350—1170 极弱	芳香迭氮为双峰		
(11) 重氮化合物及重氮盐				
R(H)C$=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$	2050—2035 强			
R_2C$=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$	2030—2000			
$Ar-N\equiv\overset{+}{N}-$	2280—2230 强	芳香环邻、对位推电子取代基波数降至 2173—2014 厘米$^{-1}$		
(12) 二氧化碳				
O=C=O	2349, 720 和 667			

表 4-7 芳香化合物的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第十一章)

区号	波数范围	相对强度	归属
1	3125—3030	弱-中	苯环的=C—H伸缩振动，分辨高的光栅可将其分为数个峰，强度与分子中芳香氢多少有关。脂肪族的C—H峰在3000厘米$^{-1}$以下
2	2000—1660	弱-中	=C—H面外振动的倍频和合频等，为一组较弱的峰。必须用纯液或厚吸收池方能增加强度。结合5区峰，对判断苯核的取代方式有一定意义
3[1]	1600—1450	中-强	苯环C=C伸缩振动，一般出现2—4个强弱不等的峰为确定化合物是否具有芳香性的重要信息
4	1250—1000	弱-中	=C—H面内弯曲振动，峰较弱，无多大实用价值
5[1]	900—665	强-中	=C—H面外弯曲振动，峰大多较强，在确定苯环的取代方式上有实际意义，可称其为芳核的定位峰
	770—730 710—690	强度近似	五个相邻氢
	770—735	强	四个相邻氢
	810—750	强	三个相邻氢
	725—680	中(有时无)	三个相邻氢
	860—800	强	二个相邻氢
	900—860	中	孤立氢

1) 为主要特征峰.

表 4-8-1 酸酐的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见 12-2 节)

化合物	ν_sC=O	ν_{as}C=O	$\Delta\nu$ ($\nu_s-\nu_{as}$)	ν_{C-O-C}
(1) 开链酸酐	1850—1800 强	1790—1740 弱	>60	1175—1045 强
(2) 环状酸酐 $(CH_2)_n$	1870—1820 弱	1810—1750 强	40—60	1310—1200 强
(3) 芳香酸酐	1885—1810 中	1770—1760 强		1110—1000

表 4-8-2 酰卤的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见 12-3 节)

化合物	$\nu_{C=O}$	ν_{C-Cl}
(1) 饱和酰卤	1815—1770 强	1000—910 中强
(2) α-卤代酰卤	1872—1802	同上 强
(3) 共轭酰卤	1800—1750 强	{1250—1110 (固相) {655—640
(4) 硫代酰卤	~1515	
(5) 芳香酰卤	~1770 分叉	{1250—1110 数个尖峰 {645 强

表 4-8-3 酯的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见 12-4 节)

化合物		$\nu_{C=O}$	ν_{C-O-C}
(1) 饱和酯			
饱和脂肪酸酯		1750—1730	1214—1180 (甲酸酯) 1250—1230 (乙酸酯) 1200—1150 (丙酸以上酯) 1165—1130 ($R-COOCH_3$)
α-酮酯	$-C(=O)-C(=O)-OR$	1755—1740	
α-双酯	$RO-C(=O)-C(=O)-OR'$	1780—1750	
β-酮酯(烯醇式螯合者)	$-C(=O)-CH=C(-O-H)-$ (O…H…O 螯合环)	1655—1635	
β-酮酯(不能烯醇化者)	$-C(=O)-C(R')(R'')-C(=O)-OR'''$	1750—1735	
γ-酮酯	$-C(=O)-C-C-C(=O)-OR$	1750—1735	
α-电负性基团取代酯	$-C(X)-C(=O)-OR$	1770 1745	
烯醇酯	$-C=C-O-C(=O)-$	1775—1755	1220—1200 (乙酸烯醇酯)
酚酯	$Ar-O-C(=O)-$	~1770	~1205 (乙酸酚酯)
(2) 不饱和酯			
α, β-不饱和酯	$-C=C-C(=O)-OR$	1730—1715	ν_1 1300—1200 ν_2 1180—1130
炔酯	$-C\equiv C-C(=O)-OR$	1720—1708	
(3) 芳香酸酯	$Ar-C(=O)-O-R$	1730—1715	ν_1 1310—1250 ν_2 1150—1100
(4) 其它酯	邻羟基苯甲酸酯(OH, CO_2R) 或 邻氨基苯甲酸酯(NH_2, CO_2R)	1690—1670	
$RC(=O)-O-O-$		~1765	
$RC(=O)-ON<$		1810—1710	
杂环酯		1723—1669	
硫醇酯	$R-C(=O)-S-R'$	1698—1690	
硅醇酯	$R-C(=O)-SiR_3$	~1618	

表 4-8-4 内酯的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见12-5节)

	$\nu_{C=O}$
(1) 四元内酯	~1840(1885—1820，研糊)
(2) 五元内酯	1780–1754 (固); 1795—1770 (溶液)
	1790—1777 (ν_1) 1765—1740 (ν_2)
	1805—1785
	1800–1750
(3) 六元内酯	
	1750–1735 (1740，研糊)
	1760—1740 (ν_1) 1718—1708 (ν_2)
	1740—1725
	1775—1760; 1685 (C=C) 强
	1750–1713 (裂分)
(4) 大环内酯	
七元内酯	1750–1730
(5) 硫醇内酯	~1727 ~1695 (无 ν_{C-O-C} 1335—1000 厘米$^{-1}$ 强宽峰)
	1685—1675
	~1715

表 4-8-5　醛的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见 12-6 节)[1]

化 合 物	主要峰	其	他	峰
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{\overset{O}{\swarrow}C-H}$	$\delta_{\overset{O}{\swarrow}C-H}$	δ_{C-CHO}
(1) 饱和脂肪醛	1740—1720	2900—2700 (通常呈双峰)	975—780	1440—1325
(2) α-卤代脂肪醛	1784—1742	2870—2830		
(3) α,β-不饱和醛	1705—1680	2900—2700	975—780	1440—1325
β-羟基-α,β-不饱和醛	1670—1645		975—780	1440—1325
(4) $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ 共轭醛	1680—1660	2900—2700	975—780	1440—1325
β-氨基-$\alpha,\beta,\gamma,\delta$-不饱和醛	~1590			
(5) 炔醛 $-C\equiv C-CHO$	~1670			
(6) α-双醛	~1730			
(7) 芳香醛	1715—1695	ν_1 2855 尖 ν_2 2740 尖弱	975—780	δ_1 1415—1350 δ_2 1320—1260 δ_3 1230—1160
又共轭又螯合，如 邻羟基苯甲醛(苯环上 CHO、OH)	1670—1645			
邻位取代苯甲醛(苯环上 CHO、R) (SCN, SeX,…)	1670—1590			
相对强度	强	弱尖，分叉 (用以区分酮)	中 (实用价值不大)	中 (实用价值不大)

1) 为稀溶液数据.

表 4-8-6　酮的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见 12-7 节)[1]

		$\nu_{C=O}$	其 他 峰
(1) 开链酮			
饱和开链酮	$-CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_2-$	1725—1705	1325—1215 极强 ($C-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-C$ 骨架振动)
α-卤代(或极性基团)酮	$X-C-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	ν_1 ~1725 ν_2 ~1745	
α,α'-双卤代酮	$X-C-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-C-X$	1765—1745 (3 个峰)	
α-环丙基酮	$\triangle-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	1708—1686	
α-双酮	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	1730—1710	
β-双酮(烯醇)	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	1640—1535	

		$\nu_{C=O}$	其他峰
β-双酮(螯合酮)	$-\overset{O\cdots H\cdots O}{C-CH=C}-$	ν_1 1615—1525 ν_2 ~1515	1390—1349 ($\nu_{C=C}$)
γ以上双酮	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	1725—1705	
	$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	1745—1725	
(2) 不饱和酮			
α,β-不饱和酮及	$-CH=CH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	1690—1665	
α-炔基酮	$-C\equiv C-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$		1650—1600 ($\nu_{C=C}$) (共轭后降低频率)
α-β-不饱和 β-羟基酮	$-\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}=C-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	1640—1538	
	$-\overset{OR}{\overset{\vert}{C}}=C-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	1660—1625	
	$-\overset{NH_2}{\overset{\vert}{C}}=C-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	1640—1540	
α,β-α′,β′-不饱和酮	$-CH=CH-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH=CH-$	1670—1660	
(3) 芳香酮			
芳香酮		1700—1680 (与芳环上取代基性质有关)	1225—1075 强 $(C-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-C$ 骨架振动)
邻羟(氨)芳酮	OH(NH$_2$) COR(Ar)	1639—1613	
α,β-不饱和芳酮	C=C	1670—1660	
芳杂酮	COR N	1620—1590	
(4) 环酮			
六元以上饱和环酮		1725—1705	
α,β-不饱和六元环酮		1684—1674	
α,β,α′,β′-不饱和六元环酮		1663—1657	
β-双酮(六元环)		1630—1600 (烯醇式) 1745—1706 (酮式)	
五元环酮		1750—1740	
四元环酮		1780—1760	

续表 4-8-6

	$\nu_{C=O}$	其他峰
(5) 醌		
1，4或1，2	1690—1660（数个峰）	
二个C=O处二个环	1655—1635	
(6) 环庚三烯酮 (结构式)	1650—1625	
(7) 环庚三烯酚酮 (结构式, HO)	1622—1612	

1）为稀非极性溶液数据.

表 4-8-7 X—C(=O)—X X—C(=O)—Y 或 Y—C(=O)—Y 类化合物的特征峰(详见 12-8 节)

化合物		$\nu_{C=O}$	其他峰
(1) 双酰卤	X—C(=O)—X	1928—1826	
(2) 碳酸酯	RO—C(=O)—OR′	1754—1735	1250—1230 (ν_{C-O-C})
	ArO—C(=O)—OR	1787—1755	
	ArO—C(=O)—OAr	1819—1775	
	RS—C(=O)—OAr	1739—1730	
	Ar—S—C(=O)—OR′	1731—1714	
	RS—C(=O)—OR′	1710—1702	
	ArS—C(=O)—SAr	1718—1714	
	RS—C(=O)—SR	1655—1640	
(3) 卤代甲酸酯	X—C(=O)—OR	1786—1770	1250—1110 (ν_{C-O-C})
	X—C(=O)—SR	1772—1766	
	X—C(=O)—SAr	1775—1769	
	X—C(=O)—NR_2	1745—1724	

化合物		$\nu_{C=O}$	其他峰
(4) 氨基甲酸酯	$>N-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$	1738–1680	1250—1000 (ν_{C-O-C}) ~3335 (ν_{NH}) 1615(δ_{NH_2}) 1540(δ_{NH})
(5) 氨基甲酸硫醇酯	$RS-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-N<$	1699–1660	
(6) 尿素类	$>N-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-N<$	1650–1500 (2至3个峰)	

表 4-8-8 羧酸的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见 12-9 节)

化合物	主要峰		其他峰		
	$\nu_{C=O}$	ν_{OH}	ν_{C-O}	$\delta_{OH}^{面内}$	$\delta_{OH}^{面外}$
(1) 饱和酸					
RCOOH (单体)	1770–1745 强	3560—3500 弱	~1350	1440—1375 中	
RCOOH (二聚体)	1725–1700 极强	3000—2500 中 (若干小峰组成一个宽带)	1320—1210	1420–1395	950 890 宽中
(分子间缔合氢键)	1680–1650				
R—CH(OH(OR))—COOH (单体)	1770–1745 极强	3570—3448	~1240		
(二聚体)	1730–1724 强	(强尖，固相)			
R—CH(X(CN))—COOH	1740–1705 强	3534—3530	~1240		
	(F>Cl>Br>I)				
$R-C(=O)CH_2COOH$	1754–1727	3200–3000 宽			
R—C(=O)COOH	1745–1730	3448–2880 宽			
R—C(=O)SH	1725—1685				
R—C(=O)O—OH	1760–1740	3300—3250		~1400	875—855，中 (ν_{-O-O-})
多元羧酸	1760–1680	~3100	1200—1140	~1410	
(2) 不饱和酸					
α, β-不饱和酸	1715–1690 强	3550(单体)			1000—965 (与双键构型有关)
α, β, γ, δ-不饱和酸	1691–1680 强				同上
(3) 芳香酸 (单体)	1758–1735				
(二聚体)	1700–1680 强	3545–3500	~1280		
(4) 羧酸盐	ν_{as} 1615—1540 强 ν_s 1420—1300 稍弱	—			

表 4-8-9 氨基酸及其盐类的特征峰(固相，厘米⁻¹)(详见 12-10 节)

化合物	主要特征峰						其他峰			
	$\nu_{as}\overset{+}{N}H$	$\delta_{as}\overset{+}{N}H$ (峰 I)	$\delta_{s}\overset{+}{N}H$ (峰 II)	$\nu_{as}COO^{\ominus}$	$\nu_{s}COO^{\ominus}$	ν_{OH} (C=O)	$\nu_{s}\overset{+}{N}H$	$\overset{+}{N}H+COO^{\ominus}$ 综合峰	来历不明	ν_{C-OH} (C=O)
(1) 氨基酸										
R—CHCOO⁻ (+NH$_3$)	3130—3030 中强	1660—1590 弱-中	1550—1485 中-强	1600—1560 强	1470—1370 中	无	2760—2530 弱	2140—2080 弱	~1300 中	无
R—CHCOO⁻ (+NH$_2$R)	3000—2750	~1565		同上	同上	无	同上			无
R—CHCOO⁻ (+NHR$_2$)	2700—2400	~1565		同上	同上	无	同上			无
(2) N-酰化氨基酸	3390—3260 中	1620—1600 强	1570—1500 强			1724—1695 强		{2640—2360, 1945—1835} 弱		1230—1215 强
(3) 氨基酸盐酸盐										
α-氨基酸盐酸盐	3130—3030 强; 3030—2500[1] 弱-中	1610—1590 弱	1550—1480 强	无	无	1755—1720 强	2760—2530 弱		—2000 弱	1230—1190 强
β 或 γ… 等氨基酸盐酸盐	同上	同上	同上	无	无	1730—1700 强	同上		同上	同上
酸性氨基酸	3130—3030 强	同上	同上	1600—1560 强	1470—1370	{1755—1720 (α-$\overset{+}{N}H_3$) 强; 1730—1700 (β,γ—NH_3^+) 强}	同上		同上	同上
(4) 氨基酸金属盐	3500—3200[2] 双峰，中	无	无	同上	1420—1300 弱	无	无	无	无	无

1) 为盐酸盐特有峰(为一系列峰，来自倍频及综合峰)；

2) 金属盐特有峰，为未质子化 —NH$_2$ 的 ν_{NH}。

表 4-8-10　酰胺内酰胺的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见 12-11 节)[1]

化　合　物	ν_{N-H} 中强	$\nu_{C=O}$ 特强 (酰胺峰 I)	$\delta_{N-H}+\nu_{C-N}$ 强[2] (酰胺峰 II)	$\nu_{CN}+\delta_{NH}$ 中弱[2] (酰胺峰 III)
(1) 伯酰胺				
游离态[3]	ν_{as} 3540—3480 ν_s 3420—3380	~1690 (稀溶液)	1620－1580 (溶液)	1430　1400
缔合态[4]	ν_{as} 3360—3320 ν_s 3320—3180	1670－1620 (固相)	1650—1610 (固相)	
(2) 仲酰胺				
游离态	3480—3300	1700－1670 (稀溶液)	1550－1490 (溶液)	1350　1150
缔合态	ν_1 3340—3270 (S-反式) ν_2 3220—3140 (S-顺式) ν_3 3100—3070(弱,为峰 II倍频)	1680－1630 (固相)	1570－1510 (固相)	
双酰亚胺 (—CONHCO—)		1790—1720 (ν_s) 1710—1670 (ν_{as})		
(3) 叔酰胺	—	1670－1630	—	—
(4) 芳族酰胺				
ArCONH$_2$	3448－3030	1724－1613 (固相) 1750－1690 (氯仿)	~1632	
ArCONHR	同上	1660－1650 (同上)	~1550	
(5) 酰替苯胺				
R—C(=O)—N(R)Ar		1715－1690 (氯仿) 1658－1640 (纯液)		
R—C(=O)—N(R)杂环		1711－1640 (氯仿)		
(6) 内酰胺	ν_1 3420, ν_2 3220(稀溶液) ν_1 3175, ν_2 3080(固相、浓溶液)	1848 (α-内酰胺) 1760－1730 (β-内酰胺) 1780—1760 (β-内酰胺与杂环骈接) 1700 (γ-内酰胺) 1750—1700 (γ-内酰胺与环骈接) 1680 (大环内酰胺) 1660—1650 (骈环大内酰胺)	~1430	~1380

1) 伯、仲酰胺的酰胺峰 IV 和 V 分别为 $\delta_{O=C-N}$ (650—600) 和 $\delta_{NH}^{面外}$(700—625)，仅供参考，故未列入；2) 酰胺峰 II 与 III 有所不同，前者以 δ_{NH} 为主，后者以 ν_{CN} 为主，但也有人将峰 III 指定为 —C(=O)—NH— 由于是弱峰，实用价值很小；3) 只有在极稀的非极性溶液中方以游离态存在；4) 固相中缔合，不同的结合如二聚体、三聚体等而出现多个谱带。

表 4-9　硝基、亚硝基化合物等特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第十三章)

化合物	主要峰		其他峰	
	$\nu_{as}NO_2$	$\nu_s NO_2$	ν_{CN}	δ_{CNO}
(1) 脂肪族硝基化合物				
$R-CH_2NO_2$	1554∓6 强	1382∓6 强	920－830，中-强	670—610
R_2CHNO_2	1550∓3	1370∓4		
R_3C-NO_2	1539∓5	1349∓5		
$>C(NO_2)_2$	1575∓12	1332∓5		
$-C(NO_2)_3$	1600∓3	1302∓5		
α-单卤代硝基物	1575∓5	1350∓10		
α-双卤代硝基物	1585∓15	1332∓5		
α-三卤代硝基物	1610∓15	1310∓5		
α,β 不饱和硝基物	1520∓10	1350∓15		
硝基盐 $R-\overset{+}{N}(=O)O^-$	1315－1205	1175－1040		
$-N-NO_2$	1630－1530 强	1315—1250 极强	～1100 强宽	
(2) 芳香族硝基化合物				
$ArNO_2$	1555－1487 极强	1365－1320 极强	870－840 中	～750 中
对位吸电子基-$ArNO_2$	1560—1528	1355—1338		
对位推电子基-$ArNO_2$	1528—1480	1355—1338		
(3) 杂环硝基化合物	1545－1500 极强 (多数在 1520)	1356—1347 强 (多数在 1350)		
(4) 亚硝基化合物	$\nu_{as}NO$	$\nu_s NO$	ν_{CN}	
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-N=O$ 单体	1600－1500 强	—	～1100 宽强	3300—3200 ($\nu_{N=O}$ 倍频) 2500 ($\delta_{NO}+\nu_{N=O}$) 814—751 ($\delta_{N=O}$)
二聚体 反式	1290—1190			
二聚体 顺式	1425—1370			
$-\underset{\vert}{N}-N=O$	1490±10 强	1450±10 强	～1050 (ν_{N-N})	660 ($\delta_{N-N=O}$)
$-S-N=O$	～1534 强			
(5) 硝酸酯 $-O-NO_2$	1650—1600 强	1300—1250 极强	870—855	760—755 ($\delta^{面外}_{O-N}$) 710—695 (δ_{NO_2})
(6) 亚硝酸酯				
$-O-N=O$ 反式	1680—1650 极强		815—750 强	625—565 强 ($\delta_{O-N=O}$)
$-O-N=O$ 顺式	1625—1610 极强		850—810 强	691—617 强 ($\delta_{O-N=O}$)
$-O-NO^-$ (亚硝酸盐)	1328 和 1261			
(7) 氮氧化合物 $-\overset{\vert}{\underset{\vert}{N}}\rightarrow O$				
脂肪族类	970—950 极强			
芳杂环类	1300—1150 宽强			
(8) 硝酸离子 NO_3^-				
金属盐	1530－1480	1290—1250	860－800 中	
有机盐	1410－1340	—		

表 4-10 醚、缩酮、环醚和过氧化合物的特征峰(厘米⁻¹)(详见第十四章)

化合物	主要峰		其他峰	
	ν_{as}C—O—C	ν_sC—O—C	ν_{-O-C-H}	骨架振动
(1) 醚				
—C—O—C—	1150—1060，强宽	—	<3030	1660—1420
R—O—CH_3	1190—1100		2835—2815	
Ar—O—R	1275—1150 强	1150—1000 强	3150—3050	有芳环骨架振峰
>C=CH—O—C	同上	同上	同上	V_1 1640—1620 (C=C) V_2 1620—1610
Ar—O—CH_3	1270—1100	～1100	2860—2815 中尖	
Ar—O—Ar	1280—1220 强		<3030	1660—1420 区有数个峰
(2) 环醚				
环氧化合物 (>C—C<H, 三元环含O)	1280—1240 强		3050—2990 弱 ～3000 (开链上环氧) 3040—3030 (骈环氧) 3050 (>C—O—CH_2 环)	V_1 950—863 中强 V_2 865—786 中强
—O—CH(R)—O—	1250—1000		2825	900—860
大环醚	1140—1070 中-弱		2825	1075—970
亚甲二氧基苯 (CH_2 二氧环并苯—R)	1265—1225	1050—1040	2820—2710 中，双峰 ($\nu_S CH_2$)	V_1 940—915 强 V_2 725—712 中弱
(3) 缩酮、半缩酮	1250—1000	900—800	2825	
(4) 过氧化合物	ν_{-O-O-}		ν_{-O-O-H}	
脂肪类	890—820 中强		3550	
芳香类	～1000 强		3550	
(5) 臭氧化合物	950	1110—1050 中		

表 4-11-1 含硫化合物的特征峰(厘米⁻¹)(详见第十五章)

化合物	ν_{SH}	$\nu_{C=S}$	ν_{C-S}
(1) 硫化物			
硫醇	2600—2500 弱	—	715—625 弱
硫化物	—	—	705—570 弱
二硫化合物	—	—	540—505 弱 (ν_{S-S})
(2) 硫羰基化合物	—	1270—1020	
R(R)C=S		1270—1245	
Ar(Ar)C=S		1225—1205	
X(X)C=S 或 X(Y)C=S		1370—1045	
R—C(=S)—OH		1700—1690	

化合物	ν_{SH}	$\nu_{C=S}$	ν_{C-S}
R—C(=S)—N<	{—3400 (ν_{NH} 溶液) {—3150 (ν_{NH} 固相)	1420—1100 强(峰 II)	{1570—1395 (极强峰 II) {1140—940 (峰 III)
R—C(=S)—NH_2	3500—3350	1300—1100 强	{1665—1540 极强 (σ_{NH}) {1290 (ν_{CN})
R—C(=S)—NHR	{3430—3390 反式 {3400—3365 顺式	1150—1120 强	{1550—1500 极强 (δ_{NH}) {1400 (ν_{CN})
R—C(=S)—SR′	—	1225—1190	900 和 630
RO—C(=S)—SR′		{1250—1200 {1140—1110} —O—C(=S) 特征峰 {1070—1020	
RS—C(=S)—SR		1060—1050 强	
RO—C(=S)—OR		1235—1210 强	
>N—C(=S)—N<		1430—1130 强	
—C=C—C(=S)—		1155—1140 强	

表 4-11-2 含硫化合物的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第十五章)

化合物	$\nu_{as}SO_2$	ν_sSO_2	ν_{S-O}	δ_{SO_2}
(1) 含 SO_2 化合物				
RSO_2R (砜)	1350—1290 强	1160—1120 强，分叉	900—700 强	{610—545 (面内) {525—495 (面外)
$ArSO_2Ar$	1376—1358	1175—1140		610—545
RSO_2X, $ArSO_2X$	1410—1360 强	1195—1168 强	900—700 强	
RSO_2—N<	1370—1300 强	1178—1130 强	900—700 强	
$R_2NSO_2NR_2$	1340—1320	1145—1140		
RSO_2OR'	1380—1335 强	1193—1170 特强，分裂	1000 和 900 中	
RSO_2OH	1350—1342 强[1]	1165—1150 强	700—600 强	
$RSO_3^-M^+$	1192—1175	1065—1050		
$ROSO_2OR'$	1415—1350 极强	1270—1150 极强		
(2) 含 SO 化合物	$\nu_{S=O}$			δ_{SO}
R_2S=O (亚砜)	1070—1030 强		900—700 强	535—497
R—S(=O)—OH, R—O—S(=O)—OH	~1090			
R—S(=O)—OR, R—O—S(=O)—OR′	1200—1100 强		900—700 强	

1) 此类化合物易吸水形成水合物，ν_{SO_2} 向低波数移至 1230—1120 和 1080—1010 厘米$^{-1}$.

表 4-12 有机磷化合物的特征峰(厘米$^{-1}$)(详见第十六章)

键 型	ν	δ
(1) 磷氢键(P—H)	2460—2270 中	1015—897 979—968 强
(2) 磷碳键(P—C)		
P—R	750—650 中	
P—CH_3		1320—1280 中 935—862
P—Ar	1450—1425 中	
(3) 磷氧键(P—O)		
P—OH	2700—2560 宽平	
P=O(游离)	1350—1250	
P=O(氢键)	1250—1110 极强	
P—O—Ar	1240—1190 强	995—850 强 (ν_{P-O})
P—O—R	1050—990 极强	1150 (ν_{P-O})
(4) 磷氮键(P—N)		
P—NH_2	3330—3150 (固体,氢键) 3400 (无氢键)	750—680
P—N	1055—870	
P=N	1400—1325	
P—NH_2	1570—1550	
(5) 磷卤键(P—X)		
P—Cl	ν_1 572—500 ν_2 500—433	
P—F(五价)	940—794	
(三价)	800—740	
P—Br	ν_1 400 ν_2 380	
(6) 磷硫键(P—S)		
P=S	ν_1 802—660 ν_2 730—550 弱	

表 4-13 杂环化合物的特征峰(厘米$^{-1}$)

杂环化合物有以下四个特征峰

(1) 芳香 $\nu_{=C-H}$ 至少有一个超过 3100 厘米$^{-1}$,强度不定;

(2) 环伸缩振动在 1600—1400 厘米$^{-1}$区,峰的位置及强度与取代基之间有密切关系;

(3) $\delta^{面内}_{C-H}$ 在 1300—1000 厘米$^{-1}$区,拉曼光谱中峰较强;

(4) $\delta^{面外}_{C-H}$ 及环的振动在 1000—700 厘米$^{-1}$ 区有数个强峰

例 如	ν_{C-H}	$\nu_{C=C}$	δ_{C-H}
和	3165—3125[1]	1600—1400 三个峰	885—870 尖,特征 800—740 有时裂分
和	3490 尖 (ν_{NH}) (氢键减 90) 3125—3100 弱 (ν_{CH})	1600—1500 1485—1439 1418—1384	
	3125—3050	1591 1435—1400 1255—1210	750—690 强
和	3075±15 3030±20	1600±15 1570±15 1500±20 1435±20	920—720[2] 2000—1650 (δ_{CH} 倍频和综合峰)

1) 拉曼光谱中有三个峰: 3153, 3122 和 3092, 2 位取代, 3092 峰消失, 2, 5 位双取代, 3153 和 3092 峰消失;

2) 为取代基定位特征峰,参看芳香环。

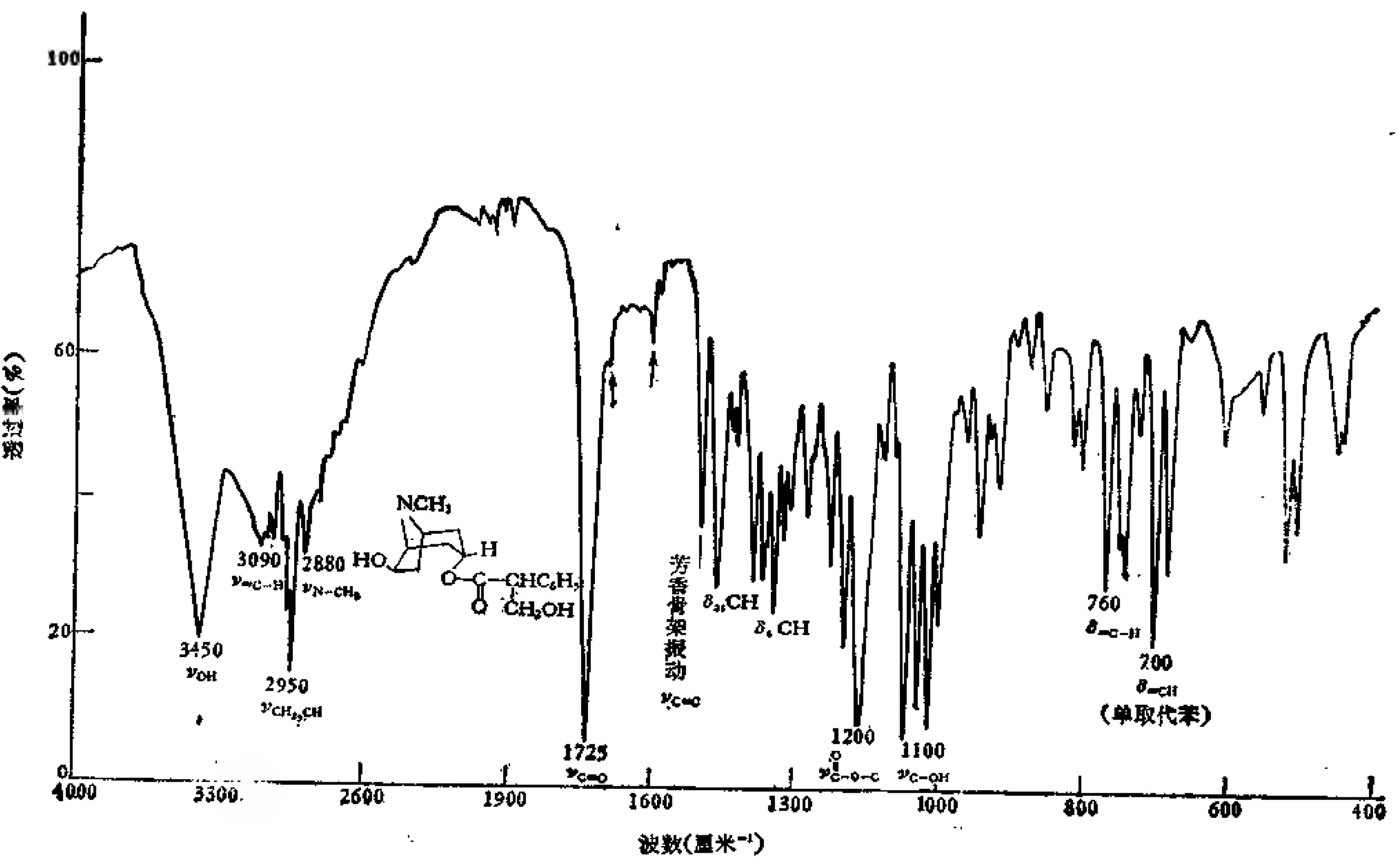


图 4-2 抗胆碱药消旋山莨菪碱(654-2)，KBr片

4-2 图 谱 解 析

红外光谱图的解析应先从官能团的化学键振动区（4000—1300 厘米$^{-1}$）入手．按该区出现的主要吸收峰波数到图 4-1 中去找出该峰可能归属于何种官能团．然后再对照图 4-1 中该官能团同一栏内的旁证峰，即该官能团的其它次要振动峰是否出现在被检测的样品图谱中．如果主要吸收峰和旁证峰都有就表明样品中含有此种官能团，也就可以据此推断样品属于哪一类化合物．如在检测样品的谱图中 3500—3300 厘米$^{-1}$ 区有一尖锐的峰，从图 4-1 中可以找到它是游离羟基或氨基官能团的特征峰．根据图 4-1 游离羟基栏，羟基还应该在 1210—1000 厘米$^{-1}$ 区出现吸收较强的旁证峰，即 C—O 键的伸缩振动（ν_{C-OH}）．而在氨基栏可看到在 1650—1580 厘米$^{-1}$ 区应有中强或极强的旁证峰即 N—H 键的弯曲振动（δ_{N-H}）．因此当样品图谱中 1650—1580 厘米$^{-1}$ 有强峰，而在 1210—1000 厘米$^{-1}$ 区没有明显吸收峰，就可以推定样品分子含有氨基官能团．它应为胺类化合物．如若有强的羰基峰（$\nu_{C=O}\sim 1680$ 厘米$^{-1}$）则为酰胺类．

今以抗胆碱药山莨菪碱(图 4-2)为例．图中 3450 厘米$^{-1}$强峰根据图 4-1 归属于羟基，因在 1100 厘米$^{-1}$ 有三个强峰，即 C—O 伸缩振动峰（ν_{C-OH}），在 1650—1580 厘米$^{-1}$ 区无氨基的 δ_{NH} 强峰而得以确认．在小于 3000 厘米$^{-1}$ 处的数个尖峰归属饱和烷基，因在 1500—1300 厘米$^{-1}$ 区有 C—H 弯曲振动特征峰（δ_{CH}）作为旁证．1725 厘米$^{-1}$ 强峰根据图 4-1 归属酸酐、酯、醛或羧酸等羰基特征峰，由于样品图谱中 1200 厘米$^{-1}$ 处有强收吸峰，为酯的有力旁证峰 $\nu_{C-O-C=O}$．因此从红外光谱可以确定山莨菪碱为有羟基的酯类化合物[药学学报，**15**，403(1980)]．

4-3 分析图谱的辅助手段

分析图谱时经常遇到的困难是指定特征峰的归属．当一个化合物中含有数个羰基、双键或芳环时，由于它们的吸收峰均出现在 1850—1600 厘米$^{-1}$ 区，指认它们的归属有时候需要依靠若干辅助手段，目前比较常用的有以下几种．

4-3-1 同位素取代法

同位素选择性取代法是根据同位素效应引起键的振动频率发生改变，以此推定峰的归属．最常用的是氘代法．例如 A—H 的氢被氘取代后，A—D 键的振动频率降低，降低幅度大体上与虎克公式计算值接近．饱和的 C—H 键氘代为 C—D 后，波数降为 0.73 倍之值，或近似值 $\nu_{C-D}=\frac{\nu_{C-H}}{\sqrt{2}}$ 厘米$^{-1}$，例如氯仿的 ν_{C-H} 3022 厘米$^{-1}$，ν_{C-D} 实测为 2258 厘米$^{-1}$（计算值 2206 厘米$^{-1}$，近似值 2137 厘米$^{-1}$）．弯曲振动类同，如二乙基酮分子中的 δ_{C-H} 四个特征峰在四氯化碳溶液中的波数为 1461，1414，1379 和 1365 厘米$^{-1}$，氘代后（$CD_3CD_2\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}CD_2CD_3$）上述四个峰消失［图 4-3（C）中虚线所示］．故上述四个峰指定为

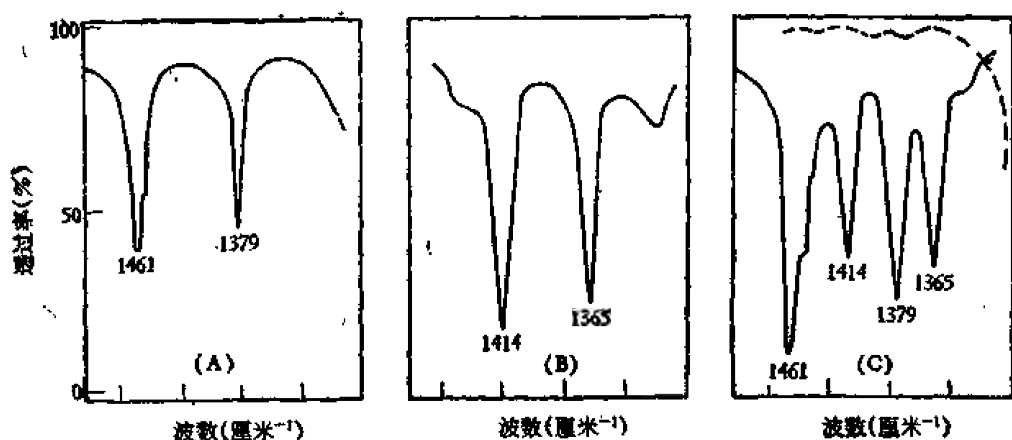


图 4-3 二乙基酮及其氘代物的部分光谱 (CCl_4 溶液)

(A) 为 $CH_3CD_2COCD_2CH_3$; (B) 为 $CD_3CH_2COCH_2CD_3$

(C) 实线为 $CH_3CH_2COCH_2CH_3$, 虚线为 $CD_3CD_2COCD_2CD_3$.

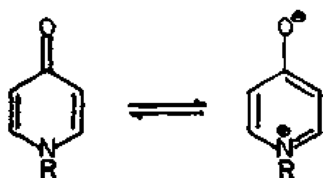
CH_3, CH_2 的弯曲振动峰. 选择性氘代酮 $CD_3CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2CD_3$ 保留 1414 和 1365 厘米$^{-1}$,而 1461 和 1379 厘米$^{-1}$ 峰消失[图 4-3 (*B*)]; $CH_3CD_2COCD_2CH_3$ 则好相反[图 4-3 (A)], 因此前二个峰来源于 δ_{CH_3}, 后二个峰来源于 δ_{CH_2}.

R—OH, ArOH 和 RCOOH 等分子中的羟基被氢键螯合后均在 3330—2500 厘米$^{-1}$ 区出现吸收峰, SH 或 SiH 的峰也在此区, 用氘交换法可以将它们区分. 凡是羟基换成 OD 后均移向低波数,如 CD_3COOH 中的 ν_{OH} 为 3125 厘米$^{-1}$, 而 CD_3COOD 分子中的 ν_{OD} 移至 2299 厘米$^{-1}$ (计算值为 $3125 \times 0.73 = 2281$).

用稳定性同位素 ^{13}C 取代 ^{12}C 后, ν_{C-H} 频率降为 0.997 倍值,若 $\nu_{^{12}C-H}$ 为 3000 厘米$^{-1}$, 则 $\nu_{^{13}C-H}$ 为 2991 厘米$^{-1}$.

4-3-2 溶剂移动法

本法主要用来区别 1820—1615 厘米$^{-1}$ 区内羰基、双键或芳香环骨架振动峰. 由于羰基的极性大于双键和芳香环骨架, 因此它对溶剂极性的改变比后二者敏感. 溶剂极性增大,与羰基形成的氢键增强, C—O 键序降低, 使 $\nu_{C=O}$ 波数变小, 而芳香环的骨架振动以及双键的伸缩振动由于对溶剂极性的变动较迟钝, 它们的吸收峰基本上固定不变. 例如吡啶酮类化合物, 早先曾将 1650—1630 厘米$^{-1}$ 区内的强峰指定为 $\nu_{C=O}$,但其波数比极限



吡啶酮 (极限式)

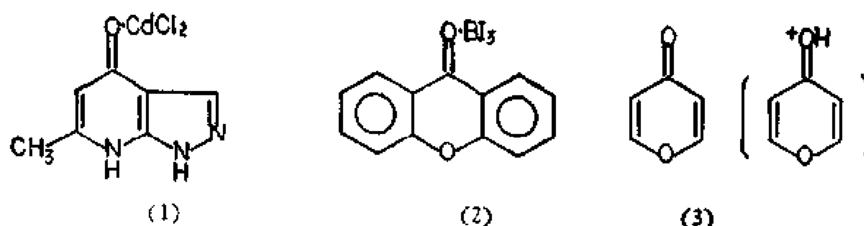
式的波数还高,显然不合理. 后来有人将低波数 1580 厘米$^{-1}$ 峰指定为该类化合物的羰基特征峰,但依据不足. 后经贝兰米用本法予以证实 [*Spectrochim. Acta*, **16**, 30, (1960)].

抗真菌的灰黄霉素在 1705—1590 厘米$^{-1}$ 区内有四个峰，低波数的二个比高波数的二个强，按常理羰基峰应比双键峰强，但是高波数的二个峰对溶剂的极性敏感，由此确定它们是羰基峰。

	溶剂	C═O(厘米$^{-1}$)		C═C(厘米$^{-1}$)
		3 位	4′位	芳 环 骨 架
灰黄霉素	$CHBr_3$	1705 (ε 760)	1654 中 (ε500)	1615 1591 强
	O O	1714	1670	1618 1594
	$(C_2H_5)_2O$	1718	1670	1614 1594

4-3-3 形成复合物

形成复合物，尤其是同金属形成复合物是分析图谱中一种新的辅助技术。它是固相现象，仅同羰基氧原子缔合，因此主要降低羰基键的振动频率。例如杂环化合物 (1) 在 1700—1500 厘米$^{-1}$ 区既有 C═O，又有杂环的骨架强峰 (1602 和 1632 厘米$^{-1}$)。当其同

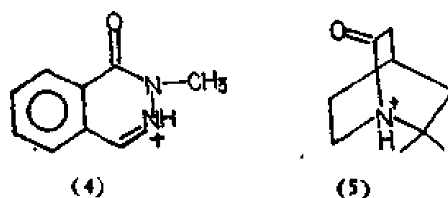


(1)　　(2)　　(3)

氯化镉形成复合物后，1602 厘米$^{-1}$ 峰移至 1585—1554 厘米$^{-1}$。而 1632 厘米$^{-1}$ 峰不动，由此可以指定前者为 $\nu_{C=O}$，后者为骨架振动峰。

又如呫酮 (2) 的羰基与三碘化硼形成复合物后，$\nu_{C=O}$ 从 1660 厘米$^{-1}$ 降到 1490 厘米$^{-1}$。

含羰基的杂环化合物可以利用质子化确定峰的归属。羰基氧质子化后 $\nu_{C=\overset{+}{O}H}$ 大多出现在 1500—1470 厘米$^{-1}$。如化合物 (3) 羰基在 1639 厘米$^{-1}$，质子化后 $\nu_{C=\overset{+}{O}H}$ 强峰降至 1490 厘米$^{-1}$。若质子化在别的位置，则使 $\nu_{C=O}$ 升高。如化合物 (4) 和 (5) 质子化在氮原子上，$\nu_{C=O}$ 升高至 1799 厘米$^{-1}$[*Can. J. Chem*, **41**, 505(1963)]。



(4)　　(5)

4-3-4 化学方法

利用化学手段改变某种基团的性质之后，该基团原有的特征峰发生变化，从而可以确认。化学反应的种类很多，略举几例于下：

(1) 氢化

双键官能团可以利用温和的氢化法改变其性质．如治疗小儿麻痹后遗症的一叶秋碱(6)的羰基峰分叉（1804 厘米$^{-1}$和 1736 厘米$^{-1}$，图 4-4）．若为脂肪酸或 δ-内酯，

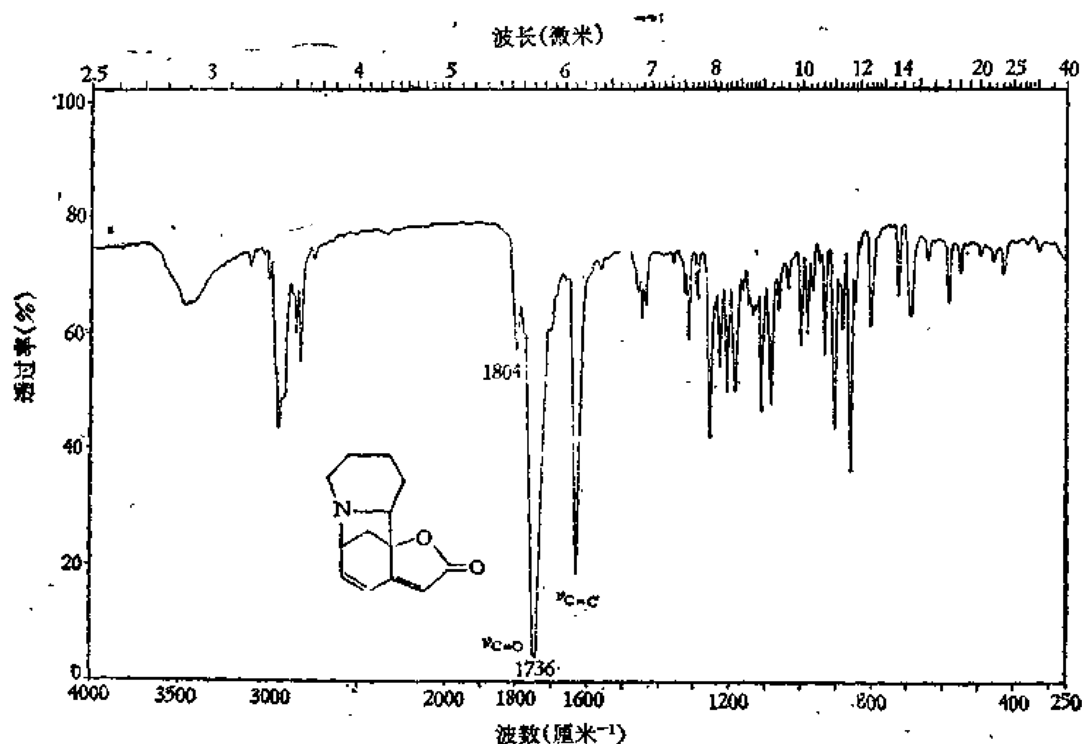
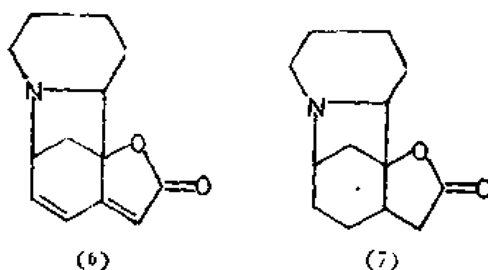


图 4-4　一叶秋碱，KBr 片

1804 厘米$^{-1}$的弱峰不好解释．因此推测它是 α-位有一个氢原子的 α, β 不饱和 γ-内酯．通过在 1% 盐酸溶液中常压氢化，获得四氢叶秋碱 (7)，羰基变单峰，移至 1770 厘米$^{-1}$，与饱和的 γ-内酯相符．



当某化合物的双键峰不能确认，或不容易同芳香环的骨架振动峰区别时，除上述氢化法外，溴化或其它化学手段也可用来改变其性质，然后考察该基团特征峰的消长以确定之．化学手段对分子结构的改动越小，得到的结论越可靠．

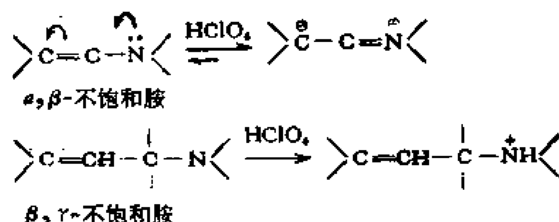
(2) 成盐

大多用在确定具有酸性或碱性的官能团．酸或碱基成盐后，吸收峰产生明显的变动，而分子中的中性基团如 $\rangle C=O$，$C=C$ 或芳香环骨架振动等基本不动．

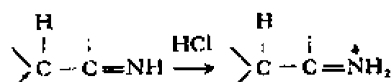
在确定化合物是否属于胺类时，可加矿酸观察 3000—2200 厘米$^{-1}$区内是否有宽强的

铵峰出现（ν_{as} NH_3^+ 和 ν_s NH_3^+）.

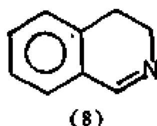
α,β-不饱和叔胺和β,γ-不饱和胺可加过氯酸观察双键特征峰的变化以区分之. 前者双键峰（$\nu_{C=C}$ 1665—1640 厘米$^{-1}$）由于异构化，与亚铵盐相同，向高波数移 20—50 厘米$^{-1}$；后者特征峰无变化.



亚胺类或氮杂环类，加矿酸后有 $>C=\overset{+}{N}H$ 基. 因此除了有与叔胺相同的 $\overset{+}{N}H$ 峰（$\nu_{\overset{+}{N}H}$ 2500—2300 厘米$^{-1}$）外，还有亚胺峰出现（$\nu_{=\overset{+}{N}H}\approx 2000$ 厘米$^{-1}$，一个至数个峰）. 而且原来的C＝N峰（～1665 厘米$^{-1}$）成盐后升高 20—50 厘米$^{-1}$，可同叔胺区别.



又如 3, 4-双氢异喹啉（8）分子中的亚胺键（C═N）与芳香骨架振动峰都在 1630—


(8)

1510 厘米$^{-1}$ 区内，难以区别. 利用碱性氮原子形成盐后，发现 1630 厘米$^{-1}$ 处峰移至 1650 厘米$^{-1}$，升高 20 厘米$^{-1}$，因而得以将其指认为C＝N峰.

有机酸分子可用简捷的方法确定. 先在溶液中（通常是氯仿，不能用四氯化碳！）绘图. 然后在吸收池中直接加 1—2 滴无水三乙胺之类的有机碱，使之成盐，则原先的羧基峰（$\nu_{C=O}\sim 1700$ 厘米$^{-1}$）应消失，而在低波数区出现羧基负离子强峰（$\nu_{as}COO^{\ominus}$ 1650—1545 厘米$^{-1}$；$\nu_s COO^{\ominus}$ 1420—1300 厘米$^{-1}$）. 同时羧酸的 OH 峰（3000—2500 厘米$^{-1}$ 之间数个小峰）、C—O振动峰（～1200 厘米$^{-1}$）和C—OH 面外弯曲振动峰（～920 厘米$^{-1}$）均应随之消失.

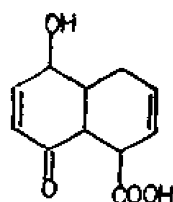
氨基酸成盐酸盐或金属盐类后，均可从红外光谱图上看到主要峰的消失或移动. 如变成金属盐则 NH_3^+ 特征峰应消失，而出现 ν_{NH_2} 峰. 若形成矿物盐，则羧酸离子变成 COOH，羰基峰应向高波数移动.

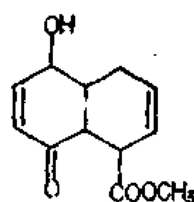
(3) 酯化和酰胺化

凡是分子中有多个振动频率相近的官能团，可利用多种化学反应如酯化、酰胺化或水解等，观察反应前后的特征峰是否按预期的变动，以识别之.

例如化合物 (9) 的 1695 厘米$^{-1}$ 和 1667 厘米$^{-1}$ 二个羰基峰的归属，可通过羧基酯化指认. 由于酯化物 (10) 仍有 1667 厘米$^{-1}$峰，它应为酮基. 1695 厘米$^{-1}$ 峰移至 1724 厘米$^{-1}$，应为羧酸的羰基特征峰.

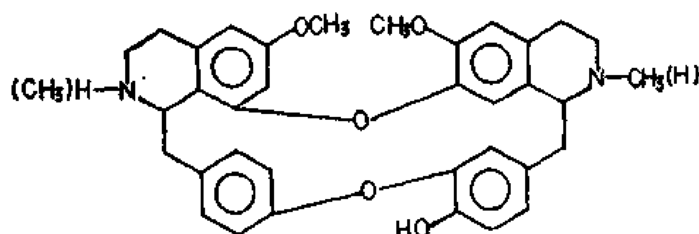
此外可以将羧基变成酰胺基，根据峰的消失确定羧基峰的位置





(4) 酰化

可用于区别 ~3600 厘米$^{-1}$ 区内的 OH，NH 等特征峰。当化合物乙酰化后，如果 3600 厘米$^{-1}$ 附近的峰消失，表示分子内有 OH 或仲胺基，而没有伯胺，因为后者上一个酰基，仍有 N—H（$-NHCOCH_3$）峰。如生物碱西比林（sepeerine, 11）分子中的酚羟基



（ν_{OH} 3570 厘米$^{-1}$）和仲胺基（ν_{NH} 3440—3260 厘米$^{-1}$）就是用乙酰化法推定的。[*J. Chem. Soc.*, 2739, (1960)]。它的 N，O-双乙酰物，在 1767 厘米$^{-1}$ 和 1645 厘米$^{-1}$ 出现二个 $\nu_{C=O}$ 峰。用氢氧化钠水解后，高波数峰消失，低波数峰不变，因此前者为酚酰基（$ArOCOCH_3$），后者为仲胺的酰基（$>NCOCH_3$）。

(5) 其他

水解、还原等方法亦可以用于区分某些官能团。如 C≡N 可用水解的方法与 C≡C 和 SH 区分之。上海药物研究所从江剪刀草中分离到治疗慢性气管炎药蔊菜素，红外光谱（图 4-5）中 2240 厘米$^{-1}$ 处尖峰经水解后消失，而在 1700 厘米$^{-1}$ 处出现羧酸的羰基

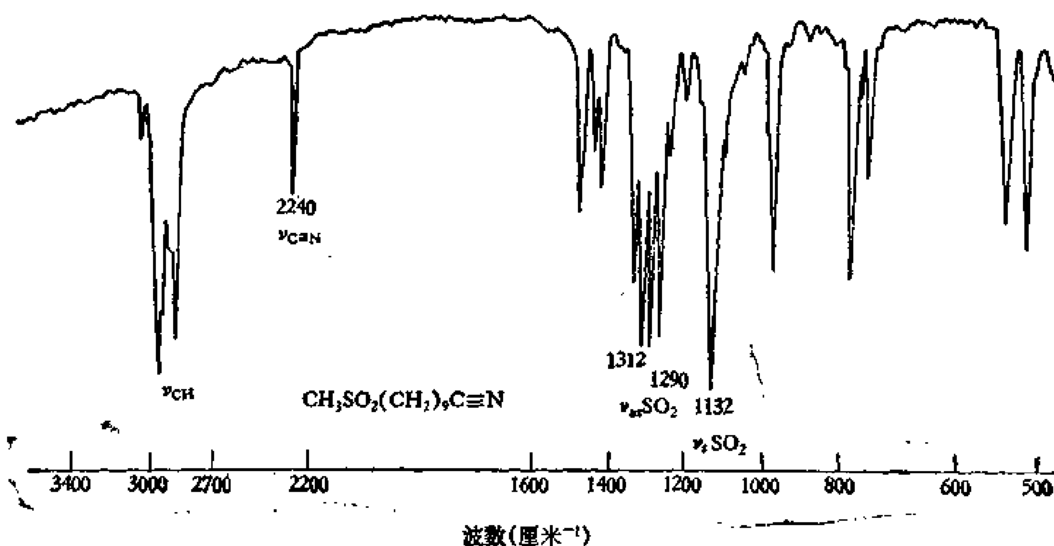


图 4-5 气管炎药蔊菜素，KBr 片

峰（图 4-6），从而证明 2240 厘米$^{-1}$ 的吸收峰为氰基．1290 和 1132 厘米$^{-1}$ 的强峰为砜基不对称和对称伸缩振动峰．前一峰在固相中分裂为多重峰而具特征性．

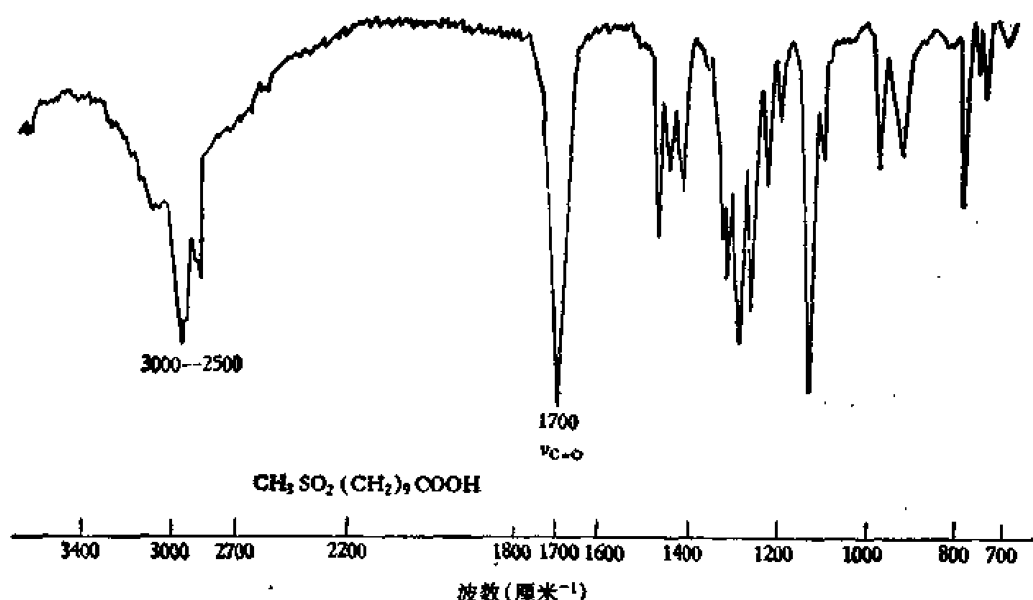
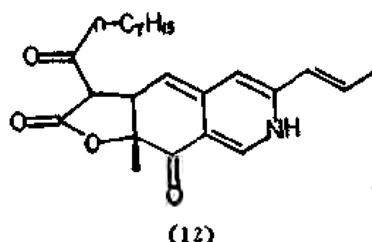
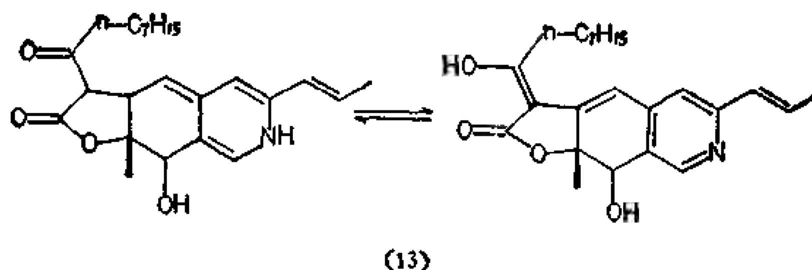


图 4-6 藻菜素水解物藻菜酸，KBr 片

生物碱蒙奈斯卡明（Monascamine，12）有三个不同的羰基，在 1740—1610 厘米$^{-1}$ 区出现四个吸收峰（1735，1710，1650 和 1625 厘米$^{-1}$）．由于 1650 厘米$^{-1}$ 峰与溶剂极性无关，归属于边链上的双键．波数最高的 1735 厘米$^{-1}$ 是有张力的五元环内酯．其余二个不



(12)

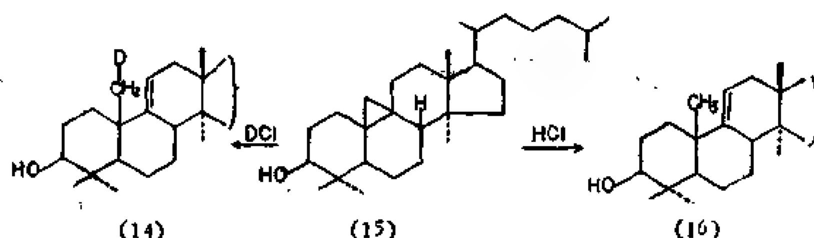


(13)

好区分．用硼氢化钠将六元酮还原为羟基(13)后，剩下 1735 和 1710 厘米$^{-1}$ 二个羰基峰，因此可以确定 1710 厘米$^{-1}$ 为脂肪酮．1625 厘米$^{-1}$ 是六元环酮 [*Tetrahedron*, 18,1185 (1962)]．

甾体和三萜中的环丙基位置，Barton 等曾采用 HCl 和 DCl 分别将环丙基开环，对比光谱中特定峰的强度变化以确定之．根据环丙基的所在位置 DCl 开环将得到—CH_2D，$>$CHD 或 $\rightarrow$C—D；HCl 开环则得 —CH_3，$>CH_2$ 和 $\rightarrow$CH．用 HCl 和 DCl 开环分别形成 —CH_3 和 —CH_2D，1380 厘米$^{-1}$ 峰（CH_3）的强度将不同．如果开环产生 CH_2 和

CHD，则 1450 厘米$^{-1}$ 处峰（CH_2）的强度有所不同.

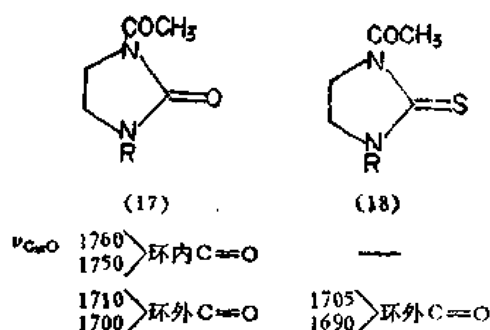


（14）　　　　（15）　　　　（16）

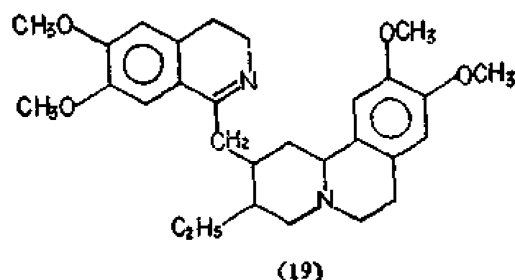
如环阿尔廷醇双氢化合物（14）用 DCl 开环得氘代甲基（C_{19}—CH_2D）（14），该品 1380 厘米$^{-1}$ 峰的强度与 $\Delta^{9(11)}$ 羟甾烯醇（16）比较因少一个角甲基而减弱．从而推定环丙基在 9，10 位 [*J. Chem. Soc.*, 2915 (1954)].

4-3-5　模型化合物对比法

采用结构大同小异的化合物对比某些区内的吸收峰，可以确定官能团特征峰的位置．对比的化合物骨架和立体结构越相近，可靠性就越大．例如化合物（17）在 1760—1700 厘米$^{-1}$ 间出现四个羰基峰．为了搞清它们的归属，可与 N－Z 酰环硫脲（18）比．由于后者 >C＝S 基的特征峰在 1200—1050 厘米$^{-1}$ 区内，因此 1705 和 1690 厘米$^{-1}$ 峰来源于酰胺基的环外羰基．由此化合物（17）的二个低波数峰可指定为环外羰基．高波数的二个峰乃环内酰胺羰基（1760 和 1750 厘米$^{-1}$）．



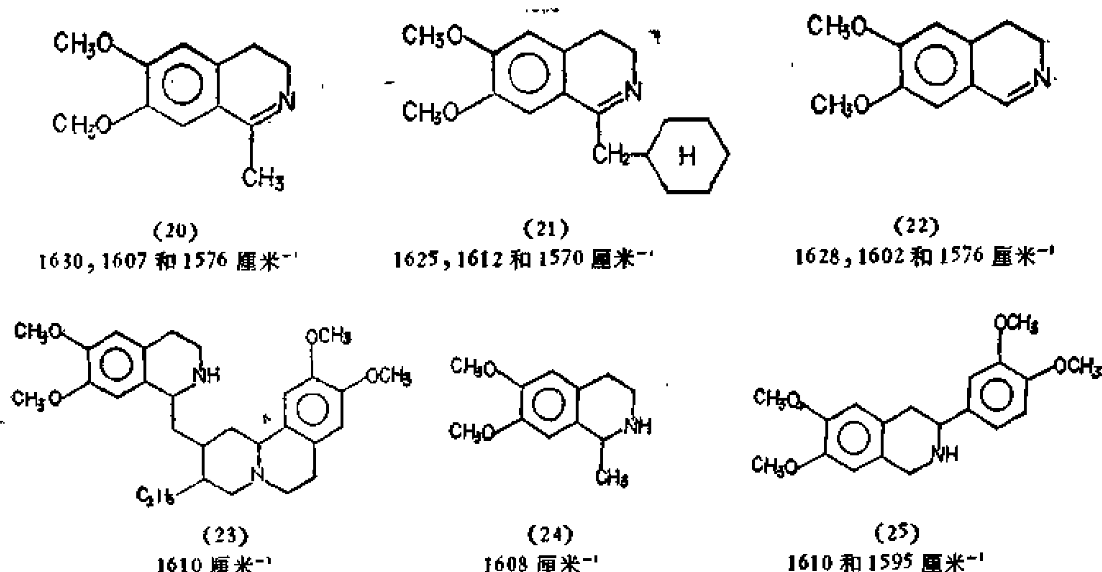
另一例是推定生物碱（19）的环内双键．该品在双键和芳香环骨架振动区（1650—1550 厘米$^{-1}$）内有三个峰：1618，1610 和 1576 厘米$^{-1}$．



（19）

今将其同 3，4-双氢异喹啉模型化合物（20），（21），（22）和 1，2，3，4-四氢异喹啉化合物（23）、（24）和（25）等对比，发现前三个含 C＝N 基的模型化合物同样有三个峰．而后三个无 C＝N 基的化合物没有 1610 厘米$^{-1}$ 以上的峰，因此可以推定化合物（19）中

1618 厘米$^{-1}$ 峰为环内C=N基特征峰.



采用同系物对比相应峰的强度也能帮助推定某些峰的归属. 例如对比正己烷、正十二烷、正十八烷和正二十四烷等碳氢化合物光谱(图 4-7)中 1500—1350 厘米$^{-1}$ 区吸收峰

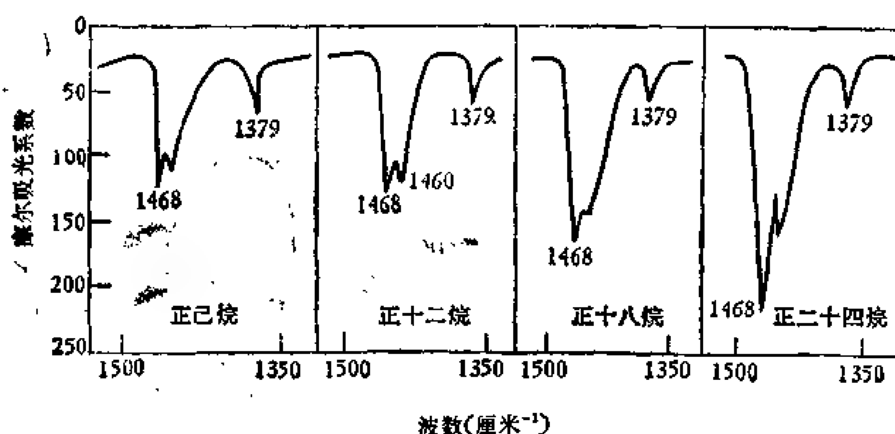


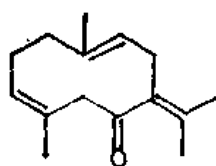
图 4-7 正烷烃的 CH_3 和 CH_2 吸收峰，CCl_4 溶液

相应强度，可以肯定 1468 厘米$^{-1}$ 峰为 CH_2 的特征峰，因为它的强度随着链的加长而增强.而 1379 厘米$^{-1}$ 峰的强度始终未变，表明它是 CH_3 特征峰，因在同系物中 CH_3 数目并不增减.

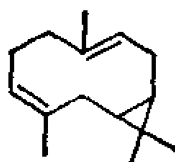
4-4 分析图谱注意事项

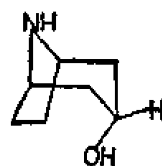
在此值得指出的是对红外光谱图的分析，除了极少数吸收特强的官能团特征峰比较容易确定外，一般不能简单地从某个吸收峰的存在就指认为分子中有某种官能团，尤其是指纹区内的峰，只能作为参考，否则往往会得出错误的结论. 例如满山红草药中的杜鹃酮(26)，早先的结构工作中由于羰基试剂定性反应为负结果分子式中的缺氢指数无法满足，于是根据一些含异环丙基的化合物在 ~1000 厘米$^{-1}$ 附近均有吸收峰的情况，将杜鹃酮在

该处的峰也归属于异环丙基，从而导出错误的结构式(27).



(26)


(27)



(28)

又如莨菪类生物碱曾有人根据 900—840 厘米$^{-1}$ 区内的吸收峰判断氮原子上甲基所处的立体位置. 但是后来发现氮上无甲基的托品生物碱如去甲托品 (28) 在上述区内同样有吸收峰. 而季铵盐类反而没有明显的峰 [*Chem. Commun.*, 581 (1968)]. 因此早先的推论是不可信的.

若图谱中没有某一官能团的特征峰，就可以肯定分子中不含该官能团. 如—$(CH_2)_4$—的振动特征峰在 720 厘米$^{-1}$ 处，若此处无峰，就表明分子中并无 —$(CH_2)_4$— 基团。

第五章 醇、酚、糖和苷

5-1 概 述

醇、酚、糖和苷等分子中均有羟基，因此它们有O—H键的伸缩振动（ν_{OH}）、弯曲振动（δ_{OH}）和碳氧键的伸缩振动（ν_{C-OH}）等特征峰.

1. ν_{OH} 3670—2500 厘米$^{-1}$

羟基伸缩振动峰的波数按其类型及缔合方式不同而异. 例如邻羟甲基二苯乙炔在稀四氯化碳溶液中有四种羟基峰，它们的波数、所占比例及吸收强度如下所列［*J. chem. Soc.* 8, 338,（1968)］

类型	游离羟基	同芳环π电子缔合羟基	同炔键电子缔合羟基	分子内缔合羟基
ν_{OH}（厘米$^{-1}$）	3637	3617	3580	3507
比例(%)	25	40	15	20
强度（ε^a）	40	65	20	35

固态晶体的光谱，羟基大多为缔合式，因为分子在晶格中是以能够形成最牢的氢键取向排列的. 液态和浓溶液也是以缔合羟基为主. 极性溶剂即使很稀也不能避免溶剂与溶质间的缔合作用，因此只有在气相或极稀的非极性溶剂中才是以游离羟基为主，见二苯基甲

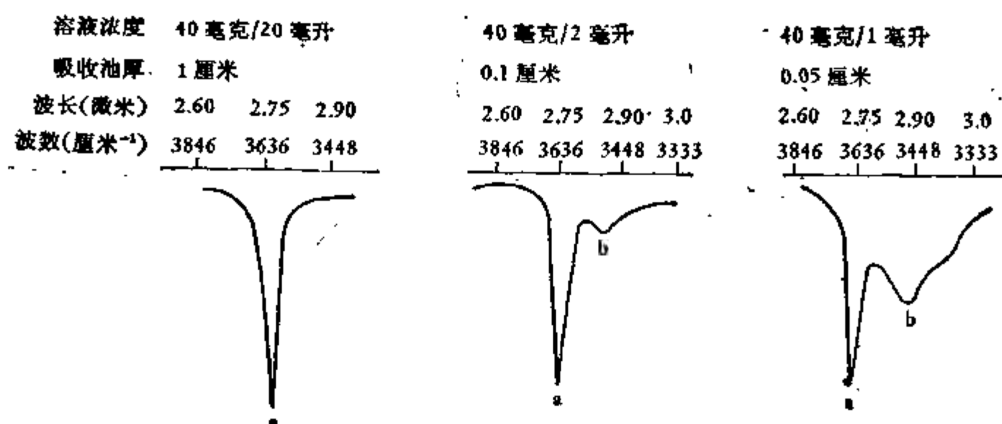


图 5-1 二苯基甲醇 $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CHOH\right)$ 在不同浓度的四氯化碳溶液中的羟基吸收峰

（a）为游离羟基峰；（b）为缔合羟基峰.

醇$\left(\begin{matrix}\phi \\ \phi\end{matrix}\!\!>\!CHOH\right)$在四氯化碳稀溶液中的羟基峰，当浓度加大后，缔合羟基峰增强(图5-1)。

今将各种羟基吸收峰范围及峰形列于表5-1。

表5-1 羟基伸缩振动峰(ν_{OH})位置与氢键的关系(厘米$^{-1}$)

羟基种类	游离羟基	分子间缔合羟基		分子内缔合羟基	
		二聚体	多聚体	五元及π氢键	螯合
羟基峰 范围(微米)	3650—3590 2.74—2.79	3550—3450 2.82—2.90	3400—3200 2.94—3.13	3600—3450 2.78—2.90	3200—2500 3.13—4.0
$\Delta\nu=\nu_{OH}^{游离}-\nu_{OH}^{缔合}$		~120	~300	~50	~400
峰形及强度	瘦尖	瘦尖	高胖	尖锐	非常宽大
溶液稀释后	不变	往高波数移		不变	

分子间与分子内缔合羟基峰波数相近，螯合的例外。但可用稀释法区分，即非极性溶剂的溶液一经稀释后，羟基峰移向高波数区，同时吸收强度有明显降低者为分子间氢键缔合羟基，因为溶液稀释后单位体积内的分子数减少，相互缔合的机率降低，游离羟基增多，故向高波数移动。如果是分子内氢键，与溶液浓度无关，稀释与否并不影响其位置及强度。

2. ν_{C-OH} 及 δ_{OH} 1410—1000 厘米$^{-1}$

C—OH伸缩振动和O—H弯曲振动吸收峰是羟基化合物的第二个特征峰。多数醇类均在~1100和~1350厘米$^{-1}$附近。某些醇类由于有多种旋转异构体，在~1100厘米$^{-1}$出现二个以上分叉的峰。它虽处于指纹区，但吸收极强，对判断醇类有一定的价值。

1100和1350厘米$^{-1}$处峰的来源各说不一。通过氘标记的考察，脂肪醇类1350厘米$^{-1}$附近峰乃羟基平面内弯曲振动(δ_{OH})，而~1100厘米$^{-1}$处的强峰是C—O键伸缩振动(ν_{C-OH})。但酚类因C—O和O—H的频率十分相近，彼此有偶合，不易确定。

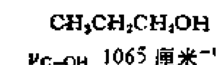
ν_{C-OH}和δ_{OH}的位置及相对强度与下列诸因素有关：

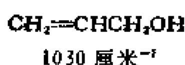
首先是峰的相对强度与羟基在分子中占的比重有关。小分子类醇中羟基占的比重大，峰较强，以直链脂肪醇为例，亚甲基依次递增，OH比重相应减少，吸收峰强度随之递降。糖和苷等羟基在整个分子中占有很大的比例，因此ν_{C-OH}峰在全谱中特强。

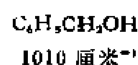
其次是吸收峰位置与分子结构有关。ν_{C-OH}和δ_{OH}波数的大小通常是酚＞叔醇＞仲醇＞伯醇，见表5-2。

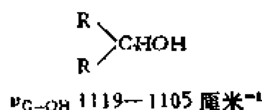
$\alpha\beta$不饱和醇比饱和醇的波数低。

α-碳原子上连的基团电负性越强，ν_{C-OH}波数降得越多，但1000厘米$^{-1}$是最低限。如









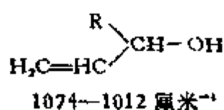
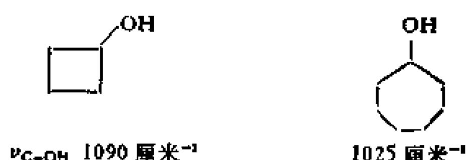


表 5-2 醇和酚的 ν_{C-OH} 和 δ_{OH} 吸收峰范围[厘米⁻¹(微米)]

	ν_{C-OH}	δ_{OH}
(1) 脂肪醇类	~1100(9.09)	~1350(7.41)
伯醇	1075—1000(9.30—10.0)	1350—1260(7.41—7.94)
仲醇	1130—1030(8.85—9.71)	1350—1260(7.40—7.94)
叔醇	1170—1100(8.55—9.09)	1410—1310(7.09—7.63)
环己醇	1100—1000(9.09—10.0)	
(2) 酚类	1230—1140(8.13—8.77)	1410—1310(7.09—7.63)

脂肪环醇当环增大时,环的张力减小, ν_{C-OH} 波数降低,如



第三是与相的关系很密切,而 δ_{OH} 峰对相更敏感,表明它与氢键缔合极紧密。例如气态甲醇的 δ_{OH} 波数为 1346 厘米⁻¹; 液态升至 1420 厘米⁻¹。而 1034 厘米⁻¹ 附近的峰(ν_{C-OH}) 无变动,显然是 C—OH 键的伸缩振动与上述氘标记考察结果一致。

酚类相改变引起 ν_{C-OH} 和 δ_{O-H} 二峰同时变动,因此较难确定其归属。表 5-2 中按常规将高波数峰指定为 δ_{O-H}, 低波数峰为 ν_{C-OH}。后者在石腊研糊中往往发生分叉现象。

3. 醇和酚的区别

醇类游离羟基的伸缩振动波数(~3630 厘米⁻¹)略高于酚羟基(~3600 厘米⁻¹); 而 C—OH 键的波数恰好相反, 醇在 1100 厘米⁻¹ 附近, 酚在 ~1230 厘米⁻¹。因此当图中羟基峰处低波数, 而 C—OH 峰在高波数时, 酚性化合物的可能性较大。其次醇类有饱和 C—H 键的特征峰。酚类则应有不饱和 C—H 键、芳香骨架振动和取代基定位等特征峰。最好将羟基乙酰化后观察酯基峰的位置。饱和脂肪醇乙酰羰基在 ~1740 厘米⁻¹。酚的乙酰羰基在 ~1770 厘米⁻¹(注意烯醇的乙酰基也在此处),二者波长差 30 厘米⁻¹以上。对照乙酰矮茶素的红外光谱(图 5-2) 中醇酯和酚酯二类羰基吸收峰。

4. 羟基同其它官能团的区别

氨基、羰基的倍频和水分的吸收峰均与羟基的 ν_{OH} 峰相近。醚和酯等则与羟基的 ν_{C-OH} 峰重叠。今将它们之间的差别列举于下,供分析图谱参考。

NH_2: 脂肪胺类的游离氨基 ν_{NH} 在 ~3400 厘米⁻¹; 芳香胺类在 ~3500 厘米⁻¹, 均比游离羟基波数(ν_{OH} 3630 厘米⁻¹) 低。同时氨基的缔合较羟基弱,因此吸收峰较尖。另外氨基在 1660—1550 厘米⁻¹ 有较强的 δ_{NH} 峰, 而羟基的 ν_{C-OH} 和 δ_{OH} 在 1410—1000 厘米⁻¹ 区。

羰基倍频: 由于羰基特别是酮的羰基在 1710 厘米⁻¹ 附近呈极强的吸收峰, 因此在 3420 厘米⁻¹ 左右有弱而尖的倍频峰,容易被误认为羟基峰。

水分: 样品或操作过程中杂有的水分常在 3350 厘米⁻¹ 和 1645—1615 厘米⁻¹ (H—O—H 弯曲振动) 二处出现弱的吸收峰, 强度与空气中的二氧化碳在 2350 厘米⁻¹ 的弱峰

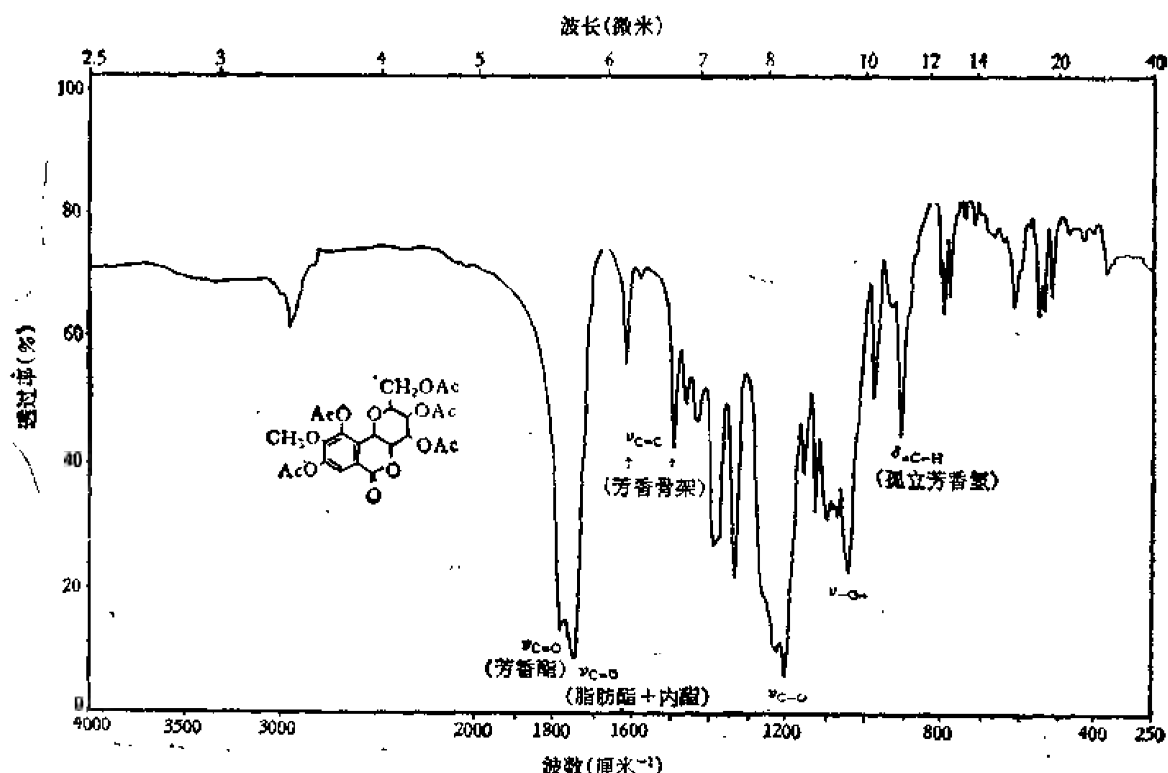


图 5-2 乙酰矮茶素，KBr 片

相似．如果是结晶水，高波数峰又宽又强．

醚、脂等含氧化合物：这类化合物分子中也有C—O键的伸缩振动强吸收峰(1400—1000 厘米$^{-1}$)，但无 ν_{OH}～3600 厘米$^{-1}$ 峰，且醚和酯的 ν_{C-O} 是C—O—C键的振动，而醇和酚是C—O—H的振动，因此振动频率前者略大于后者．

以上是一般概述．下面按羟基的类别作详细的讨论．

5-2 游离羟基

样品是气态或在极稀的非极性溶剂中方有游离羟基吸收峰．溶剂稍具极性就有缔合现象，如醇在稀的二硫化碳溶剂中就有一定程度的缔合．立体位阻大的羟基则难于缔合，在 3650 厘米$^{-1}$ 附近以尖锐的峰出现．如二个邻位有叔丁基取代的酚难溶于水，就是因为它无法同水形成氢键的缘故．

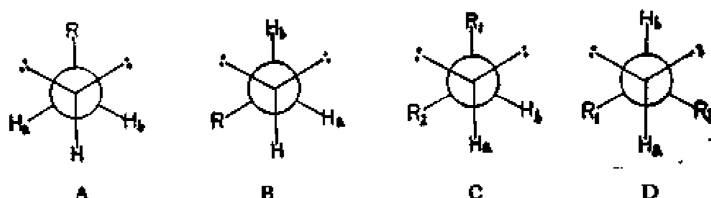
现将醇和酚等在四氯化碳稀溶液中的游离羟基伸缩振动峰范围及强度列于表 5-3．

表 5-3 醇、酚的游离羟基峰范围及强度

各类化合物	伯醇	仲醇	叔醇	酚及 α,β-不饱和醇	脂肪酸
(1) ν_{OH} (厘米$^{-1}$)	3643—3630	3635—3620	3620—3600	3610—3590	3540—3520
(2) 峰的中心(厘米$^{-1}$)	3640	3629	3617	3600	3530
(3) 吸收强度 (ε)	70	60—50	45	—	—

5-2-1 饱和脂肪醇

伯和仲醇的羟基峰比叔醇峰宽，而且两侧不对称．分辨率高的图在主峰低波数一边有一个小峰，来自旋转异构体．以伯醇为例羟基氧原子上 p 电子对与同碳上氢原子的空间关系有A和B二种构象异构体．A式中有二个氢与氧原子的 p 电子处反式 (H_a, H_b)，



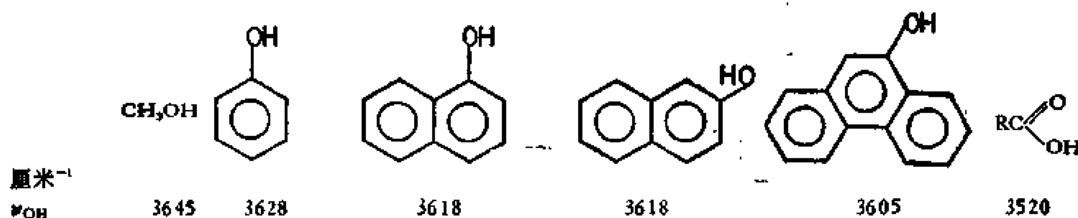
作用的结果使 ν_{OH} 波数升高至 3637 厘米$^{-1}$．B式中只有一个氢处反式 (H_a)，峰较弱，在 3623 厘米$^{-1}$ 处 [J. Mol. Structure, 5, 375, (1970)].

仲醇异构体C同碳上只有一个氢同氧原子的 p 电子处反式 (H_b)，ν_{OH} 在 3629 厘米$^{-1}$．异构体D无反式氢，ν_{OH} 低至 3617 厘米$^{-1}$．

叔醇分子中羟基碳上无氢原子，因此 ν_{OH} 同仲醇D式一样在 3617 厘米$^{-1}$ 附近。

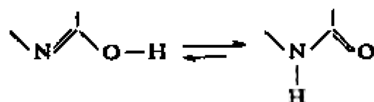
5-2-2 α, β-不饱和醇、酚及羧基的羟基 ($\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—OH)

与双键或苯环相连的羟基酸性较强，ν_{OH} 在 ~3600 厘米$^{-1}$．但羰基的影响比双键更强，因此羧酸中的羟基低至 3520 厘米$^{-1}$．下列化合物的游离羟基波数依次递降：



5-2-3 杂环上的羟基

杂环氮原子 α 或 γ 位上羟基在多数化合物中有互变异构现象而呈酮式，因此，见不到羟基特征峰．β 位上的羟基不能异构，在稀氯仿溶液中有部分游离羟基 (ν_{OH}~3350 厘



米$^{-1}$)．杂环羟基同酚相似，具有酸性．而杂原子氮有碱性，分子之间能形成氢键，在 2885—1665 厘米$^{-1}$ 区出现若干宽峰。

5-3 缔合羟基

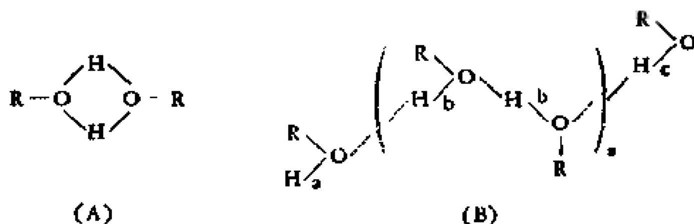
羟基的缔合是通过氢键的作用．氢键的强弱与羟基极性大小和O—H···O间的角

度有关．今按分子间、分子内以及 π-氢键等分述于下．

5-3-1 分子间缔合羟基

羟基由于偶极吸引在一起，氢原子的 s 轨与另一分子中氧原子的 p 轨交盖，氢原子在二个分子的氧原子之间形成氢桥，使分子与分子紧紧的联结在一起，称之为氢键．二个分子呈环状二聚体（A），只有一种形式的氢键，因此，羟基峰较尖，ν_{OH} 3550—3450 厘米$^{-1}$．只有羟基部分受阻的分子有可能存在真正的二聚体，分叉的脂肪醇有空间阻碍，只能形成二聚体，如叔戊醇 ν_{OH} 3500 厘米$^{-1}$．

二个以上分子缔合为多聚体（B）．一个末端羟基 a 的氢不再有氢键，吸收峰与游离羟基接近 ν_{OH} ~3640 厘米$^{-1}$．另一端羟基 c 只有一个氢键，称单桥氢键，ν_{OH} 在 3470 厘米$^{-1}$．该二峰在一个多聚体中占的比例很少，吸收较弱．羟基 b 为典型的多聚化羟基，每一个氧原子抓住二个氢，大大的降低了 O—H 键的振动波数（ν_{OH} 3400—3200 厘米$^{-1}$），峰显得又宽又大．



(A)　　　　(B)

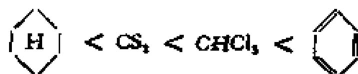
二聚体 ν_{OH} 比游离羟基波数低 120 厘米$^{-1}$ 左右．多聚体的 ν_{OH} 约低 300 厘米$^{-1}$．前者降得少的原因是环状氢键为锐角，缔合弱．多聚体为开链式，氢键在一条直线上，缔合牢，所以波数降得多．

通常液态、固态样品（包括熔融后速冷的薄膜）或浓溶液均是多聚体．但是醛肟有些特别，它的二种异构体（Z 和 E）在液态均为环状二聚体或三聚体．结晶态（E）为二聚体，（Z）为链状多聚体，二者波数差 100 厘米$^{-1}$．



(Z)　　　　(E)

上述是同一种分子之间相互缔合的现象．若在稀溶液中醇或酸自身缔合作用减弱，而与极性溶剂有偶极吸引，互相缔合，缔合程度随溶剂极性变大而增强．在有 π 电子云的芳香性溶剂中形成 π-氢键．在腈类溶剂中则与极性氮原子缔合成氢键．若与强碱性溶剂缔合，强度变动格外明显．如甲醇的羟基，在乙醚中缔合强度比在四氯化碳中大 8 倍，在三乙胺中大 12 倍．溶剂影响的大小顺序如下：

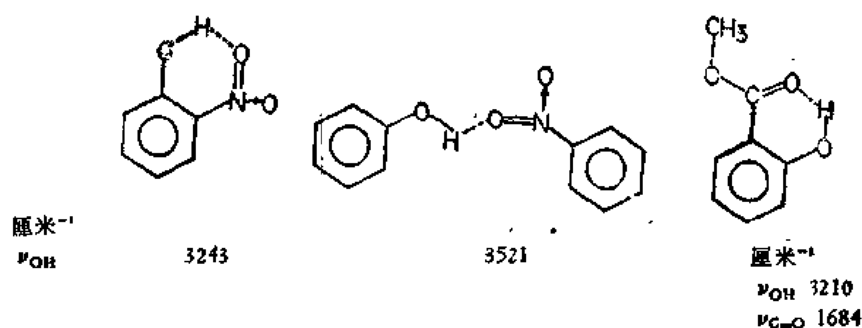


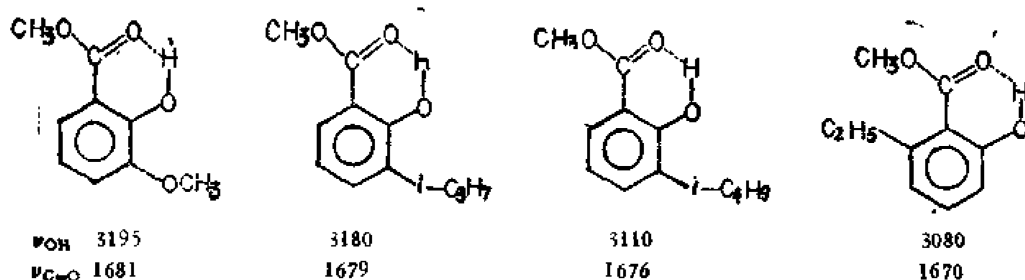
5-3-2 分子内缔合羟基

若在一个分子中除 OH 基外，还有电负性强的基团 Y，二者的空间距离合适就能形成分子内氢键．

六元环的螯合氢键十分牢固，ν_{OH} 出现在 3200—3000 厘米$^{-1}$ 区，低于分子间氢键的

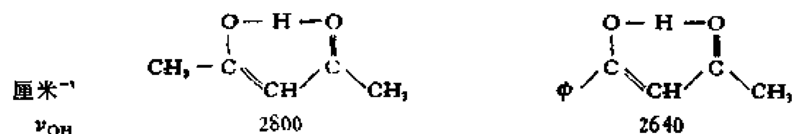
波数。如邻硝基酚的 ν_{OH} 波数低于酚同硝基苯之间的分子间氢键的 ν_{OH} 波数。



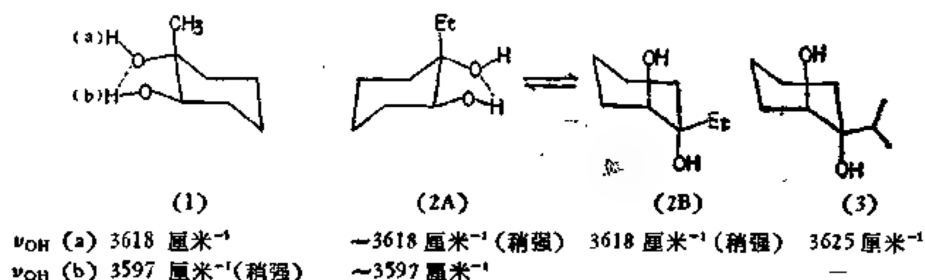


若芳环氢键一侧有大的取代基，则其背障作用使 O···O 之间的距离变短，氢键加强，ν_{OH} 及 $\nu_{C=O}$ 的波数均降低。如水杨酸酯羟基邻位有甲氧基、异丙基和叔丁基取代后、ν_{OH} 波数比水杨酸的 ν_{OH} 波数依次降低 15 厘米$^{-1}$, 30 厘米$^{-1}$ 和 100 厘米$^{-1}$。而当酯基邻位有取代基时，背障效应更甚。如 2-乙基-6-羟基苯甲酸甲酯的 ν_{OH} 波数比水杨酸酯低 130 厘米$^{-1}$。

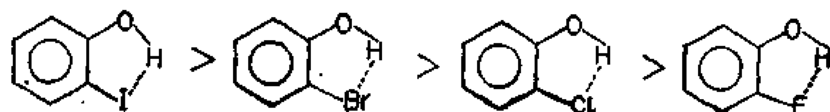
共轭螯合氢键最强，ν_{OH} 峰又宽又矮，处于 3200—2500 厘米$^{-1}$ 区。例如乙酰丙酮类的烯醇式，ν_{OH} 在 2700 厘米$^{-1}$ 附近。



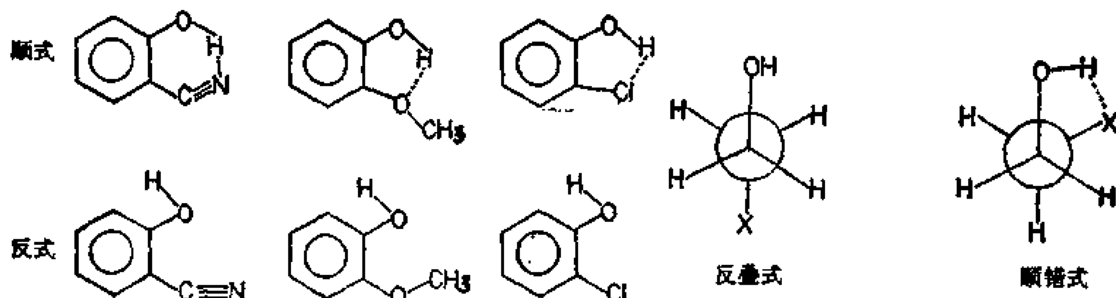
五元环的分子内氢键因键角张力较大而显得比较弱，但在光谱上仍有所表现。如甲基、乙基和异丙基取代的环己烷-反式-1, 2-双醇最稳定的构象分别如 (1), (2A), (2B) 和 (3) 式所示。(1) 和 (2A) 有二个羟基吸收峰。(3) 式二个直立羟基形不成氢键，吸收峰在 3625 厘米$^{-1}$。



O—H···X 之间也能形成五元环状的分子内氢键，如邻位取代的卤代酚和 β-卤代醇等的分子内氢键系属于此等范畴。当 X 是碘原子时，空间距离最短，构成的氢键最强。若

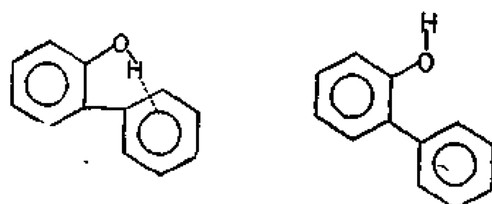


是氟原子，氢键最弱．除氟代酚只有一个羟基峰（ν_{OH} 3591 厘米$^{-1}$）外，氯或碘代酚均是双峰，邻氯代酚两个峰相距 56 厘米$^{-1}$，碘代酚大至 95 厘米$^{-1}$．下列诸化合物也出现此种现象，其原因在于分子中C—O—H基的C—O键类似双键的性质，羟基同苯环固定在同一平面内不能自由旋转，因此有顺反二种异构体，前者有氢键 ν_{OH} 波数低，但峰并不显宽，与一般氢键有所不同．



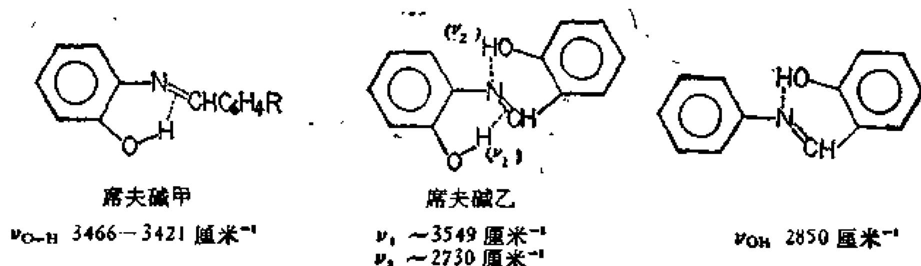
β-卤代醇的许多旋转异构体中，反叠式的羟基吸收峰在 3623 厘米$^{-1}$，为游离羟基．顺错式形成五元环状氢键，缔合羟基峰在 3597 厘米$^{-1}$．氯原子取代多的醇分子，羟基吸收峰均低于 3600 厘米$^{-1}$，表明全部是缔合的．

此外还有 π 氢键缔合的羟基．五十年代末 Trifan 首先在二茂铁（ferrocene）中发现 ν_{OH} 降至 3574 厘米$^{-1}$，才开始注意到羟基同分子内 π 电子云间形成稳定的氢键．π 氢键与一般缔合氢键略有不同，由于缔合键能很小，缔合较弱，ν_{OH} 仅比游离 OH 低 15—50 厘米$^{-1}$，最多 120 厘米$^{-1}$．如邻苯基酚顺式异构体的 ν_{OH} 比反式异构体的 ν_{OH} 低 30 厘米．



顺式，ν_{OH} 3601 厘米$^{-1}$　　反式，ν_{OH} 3630 厘米$^{-1}$

O—H同 —N=C< 或N≡C之间也能形成 π 氢键．例如席夫碱甲和乙，后者有二种羟基峰，显然 3549 厘米$^{-1}$ 峰是同 π 电子云微弱缔合的羟基特征峰．六元缔合羟基峰低至 2850—2730 厘米$^{-1}$．



席夫碱甲　　席夫碱乙

ν_{O-H} 3466—3421 厘米$^{-1}$　　ν_1 ~3549 厘米$^{-1}$　ν_2 ~2730 厘米$^{-1}$　　ν_{OH} 2850 厘米$^{-1}$

5-4 糖 和 苷

5-4-1 糖类

溶于水，不溶于有机溶剂，因此红外光谱大多采用石蜡糊、溴化钾片或薄膜．因分子中羟基比较多，故特征峰为 O—H 键的伸缩振动（ν_{OH}）和碳氧键的伸缩振动（ν_{C-O}）．

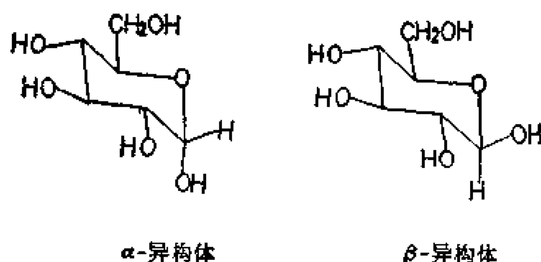
（1） ν_{OH} 在 3800—3200 厘米$^{-1}$ 区为由许多小肩峰组成的强宽峰．这是由于分子中的羟基形成多种方式的氢键所致．将羟基酰化后，此处峰消失．

多糖类化合物如纤维素二聚体的羟基峰在 3400 厘米$^{-1}$ 附近．多聚体的羟基峰在 3347—3324 厘米$^{-1}$．

（2） ν_{C-O} 1200—1030 厘米$^{-1}$，为全谱最强且宽的峰．同上述理由此峰常分裂成多个峰．

该峰除了易与醚的 ν_{C-O-C} 特征峰混淆外，它在判断检测样品是否属糖类有相当大的实用价值．

（3） 环的振动在 930—900 厘米$^{-1}$ 和 785—755 厘米$^{-1}$ 区．D-吡喃葡萄糖环的 1-位碳上的氢是缩醛结构，因此有 α 和 β 二种端基差向异构体．αC_1—H 键为平伏键；βC_1—H



α-异构体　　　β-异构体

键为直立键．有关它们的特征峰数据列于表 5-4．表中后二者特征峰的波数，β-异构体比 α-异构体的大，因此将 α 和 β 二种异构体同时检测就很容易区分．

表 5-4　吡喃糖 α 和 β 异构体的特征峰（厘米$^{-1}$）

	α-异构体	β-异构体	备　注
(1) D-吡喃葡萄糖环的振动	930—900	925—915	互相重叠
(2) δ_{C_1-H}	844±8	891±7	β-异构体峰的波数高于 α-异构体
(3) 吡喃环扩张运动	766±10	774±9	

由于糖分子中只有羟基和碳氢键，因此整个光谱的吸收峰较少，而且大多宽钝，理由已如前述．相互连结的糖分子越多，图谱就越单调：单糖的峰多于低聚糖．后者的峰多于高聚糖．

5-4-2 苷类

苷类种类很多．糖部分有葡萄糖、半乳糖、鼠李糖……等；苷元范围更广．当苷元分子中不含强吸收的官能团，该类苷的光谱就同糖相似，在 3400 和 1100 厘米$^{-1}$ 附近有强的羟基伸缩振动峰和 C—O 键弯曲振动峰，后者在全谱中为最强的多重峰，见胡萝卜苷光谱

(图 5-3)。

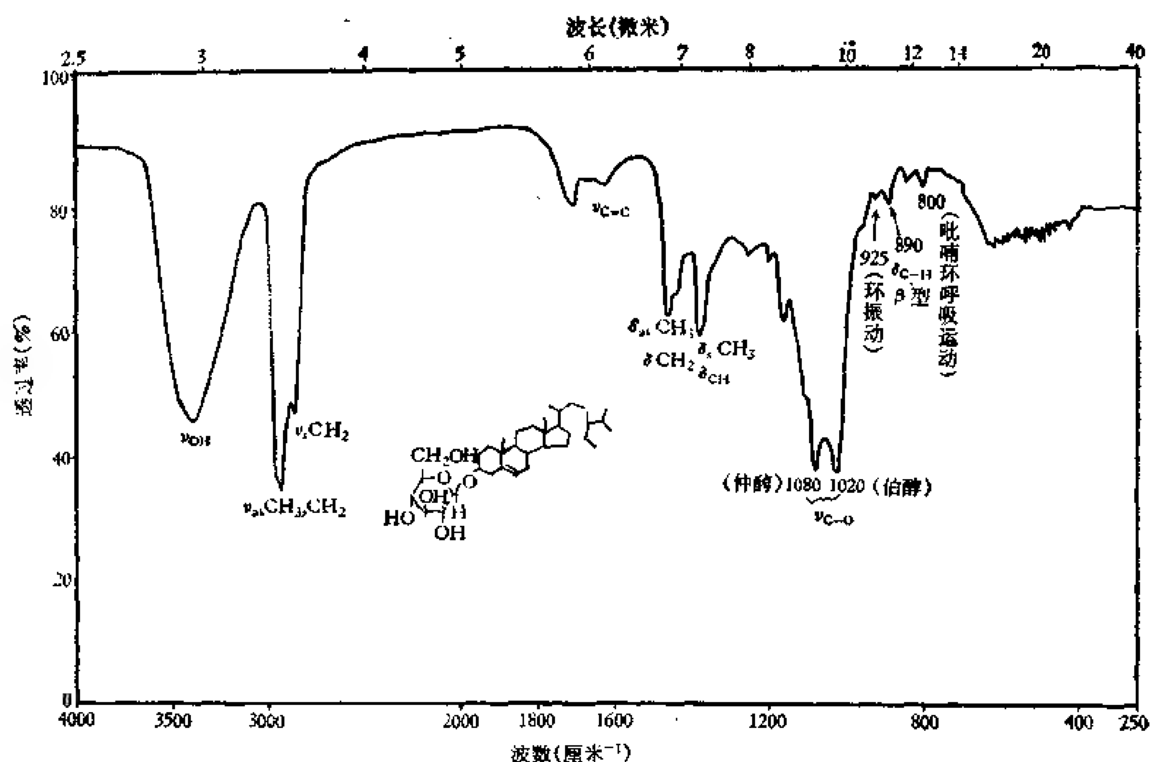


图 5-3 胡萝卜苷 (Daucosterol), KBr 片

苷按糖分子形成的环大小分为吡喃糖苷和呋喃糖苷. 前者在 1100—1010 厘米$^{-1}$区出现三个强峰,后者只有二个峰.

普通吡喃糖苷的特征峰 α-L-型在 ~840 厘米$^{-1}$. β-D-型在 ~890 厘米$^{-1}$.

苷乙酰化合物的特征峰以甲基己糖苷为例列于表 5-5.

表 5-5 α 和 β-甲基己糖苷及其乙酰物(厘米$^{-1}$)

	α-甲基己糖类	β-甲基己糖类
苷	1200—1185 (强) 1055—1035 (特强)	很弱 1060—1055
乙酰物	1205—1195 (强) 850 (强)	1045 (强) 无

第六章　胺、铵盐和肼

6-1 概　　述

胺类化合物在红外光谱中的特征峰有：（1）N—H 伸缩振动，（2）N—H 弯曲振动和（3）C—N 伸缩振动三种．波数列于表 6-1．峰形参看局麻药普鲁卡因（图 6-1）．

表 6-1　胺类特征峰，厘米$^{-1}$

(1) ν_{NH}	ν_{as}	3509—3300	(中—强)	芳香胺>脂肪胺
	ν_{s}	3416—3324		
(2) δ_{NH}	面内	1650—1550	(强)	
	面外	910—650		
(3) ν_{CN}		1360—1020	(可变)	芳香胺>脂肪胺

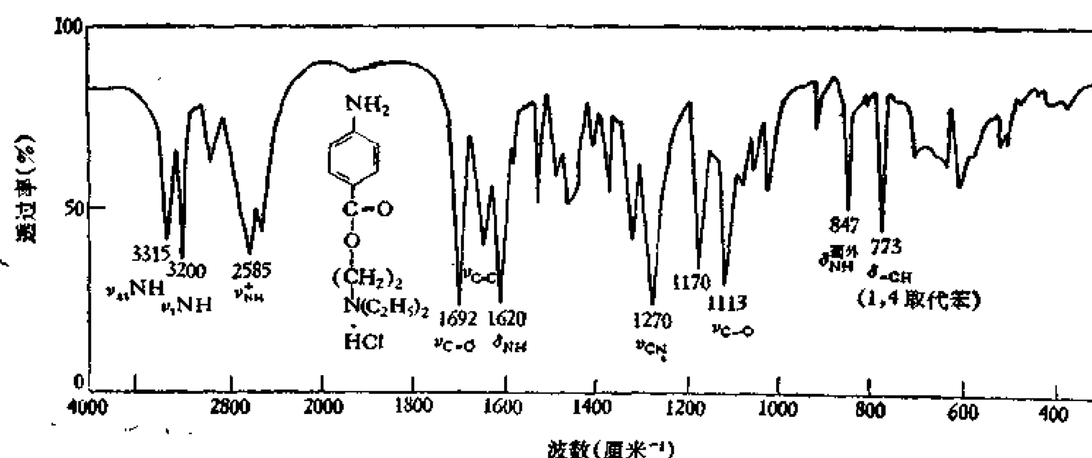


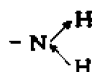
图 6-1　局麻药普鲁卡因，KBr 片

1. N—H 伸缩振动峰（ν_{NH}）：3509—3300 厘米$^{-1}$

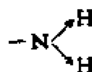
伯、仲和叔胺因氮原子上氢的数目不同，在 3509—3300 厘米$^{-1}$ 区出现 N—H 伸缩振动峰的数目也不同．常可赖此将三者区分之．

$-\ddot{N}\langle^{H}_{H}$ 为 sp^3 不等性杂化键，N—H 键所占 S 轨成分多于 sp^3 杂化的 C—H 键，因此 N—H 的键长比 C—H 键短，故其伸缩振动频率高于 C—H 的伸缩频率．当氮上连电负性基团后，ν_{NH} 降低．

伯胺（R—NH_2）有不对称和对称二种伸缩振动方式，在此 ν_{N-H} 有二个尖而中强的峰．有时因有氢键，在低波数一边出现第三个尖而弱的吸收峰．



不对称伸缩振动 (ν_{as})



对称伸缩振动 (ν_s)

仲胺的 N—H 伸缩振动只有一种方式，故仅有一个吸收峰．若有氢键也会出现二个吸收峰，容易误认为伯胺．如果是氢键产生的，当溶液稀释后低波数的峰应该消失．

R, R′ >NH 式中，当 R，R′ 电负性增加时，ν_{NH} 波数及强度均增大，见表 6-2．

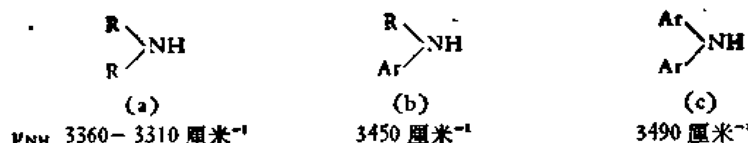
表 6-2　各类胺的 N—H 伸缩振动波数及强度 $\left(A^* = \frac{1}{cl}\int \lg\frac{I_0}{I}d\nu\right.$ 升摩尔$^{-1}$ 厘米$\left.^{-2}\right)$

	ν (厘米$^{-1}$)	$10^{-4} A^*$
N H	3347	0.02
O N H	3350	0.04
N H	3478	1.11
N H	3495	1.15
CH_3 N H	3490	1.25
N H	3490	1.30
N H $COCH_3$	3457	2.30
CH_3OC N H $COCH_3$	3430	2.40

如果一个化合物中含有二个仲胺基，当然也出现二个峰，究竟是 NH_2 还是二个仲胺基呢？Boulton 曾用部分氘化法鉴别．如果是 NH_2，部分氘化为 NHD，就会在原先 ν_{as} 和 ν_s 峰之间出现一个新的单峰．若原先二个峰属于二个仲胺基，就不会有新的峰〔*Tetrahedron*, **12**, 51, (1961)〕．

叔胺氮上无质子，故此区无峰，红外光谱难以鉴别．

芳香胺的 ν_{NH} 比脂肪胺的高约 100 厘米$^{-1}$，以仲胺为例，芳香基增加，ν_{NH} 波数明显的增大．化合物 (b) 比 (a) 大 90 厘米$^{-1}$，(c) 又比 (a) 大 130 厘米$^{-1}$．峰的强度也是加



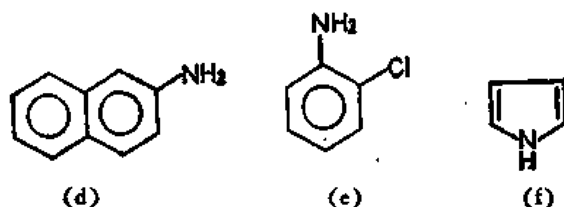
ν_{NH} 3360－3310 厘米$^{-1}$　　3450 厘米$^{-1}$　　3490 厘米$^{-1}$

此．故在测定大分子的脂肪胺时，由于分子中 NH_2 占的比重很小，峰的强度较弱．样品用量必须适当增加，NH 峰才不致于被遗漏．

氨基是一个极性基团，因此吸收峰位置与氢键有关．但远比羟基的氢键弱．分子间氢键常常使 ν_{NH} 降低，故液体样品或高浓度溶液中的波数较稀溶液中的低约 100 厘米$^{-1}$以内，各类化合物略有不同．如

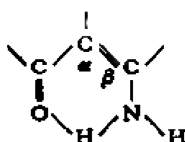
	$\Delta\nu = \nu_{浓溶液} - \nu_{稀溶液}$
吡咯、吲哚类	－80－(－90) 厘米$^{-1}$
咔唑	－70　厘米$^{-1}$
二苯胺	－30　厘米$^{-1}$

ν_{NH} 位置与溶剂极性的关系：NH 能同醇和羰基化合物产生分子间缔合．伯胺同羰基缔合后，ν_{NH} 降至 3320—3240 厘米$^{-1}$ ($\Delta\nu = \sim 80$ 厘米$^{-1}$)．其它胺类降至 3300—3150 厘米$^{-1}$ ($\Delta\nu = \sim 100$ 厘米$^{-1}$)，因此同一化合物的 NH 峰位置及强度随着溶剂极性及浓度的改变而发生很大的差异．往往在图谱中同时出现游离和缔合的氨基峰，因此伯



胺 (d) 和 (e) 等固态红外有三个 ν_{NH} 峰．仲胺如吡咯 (f)，在适当浓度的溶液中呈双峰，显然低波数一侧的峰是氢键缔合的氨基伸缩振动峰．因此对低波数处的峰形应加注意，凡是显得比较宽的，就要考虑到氢键的可能性．要想避免错误，最好采用多种浓度，或是非常稀的溶液检测．

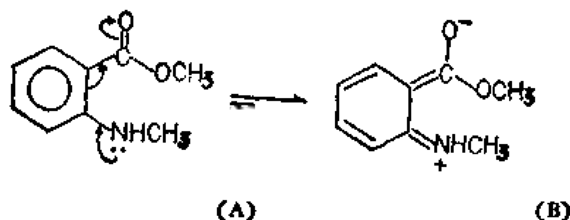
除了分子间氢键外，还有些胺类具有分子内氢键．在 1，3 共轭体中，如 β-氨基-α，β-不饱和酮类，氨基同羰基之间有分子内氢键螯合．邻单甲氨基苯甲酸甲酯的羰基峰位置



比邻二甲氨基苯甲酸甲酯的低 45 厘米$^{-1}$，显然有分子内氢键．但是 ν_{NH} 比正常波数仅低

	$\nu_{C=O}$	ν_{NH}
(OCH₃, C=O, NMe₂)	1730	
(OCH₃, C=O, NHMe)	1685	3361

69 厘米$^{-1}$，同类分子间氢键的影响（~80 厘米$^{-1}$），因此有人主张用共振结构（B）式贡献大解释之。



NH 同 OH 吸收峰的区别：ν_{OH} 峰波数比 ν_{NH} 峰稍高[图 6-2（c）和（a）]。缔合羟基峰移往低波数，易与 N—H 峰重叠，不过峰形变宽，而氨基峰较尖[对比图 6-2（a），（b）和（d）]。遇到羟基和氨基的峰难区分时，可利用胺的碱性，将其形成盐（$RNH_3^+Cl^-$），游离氨基峰消失，在低波数 3140—2500 厘米$^{-1}$ 区出现数个中等以上强度的 $\nu_{NH_3^+}$ 特征峰，并在 2500—2000 厘米$^{-1}$ 有一个中等以下强度的"铵盐"峰。

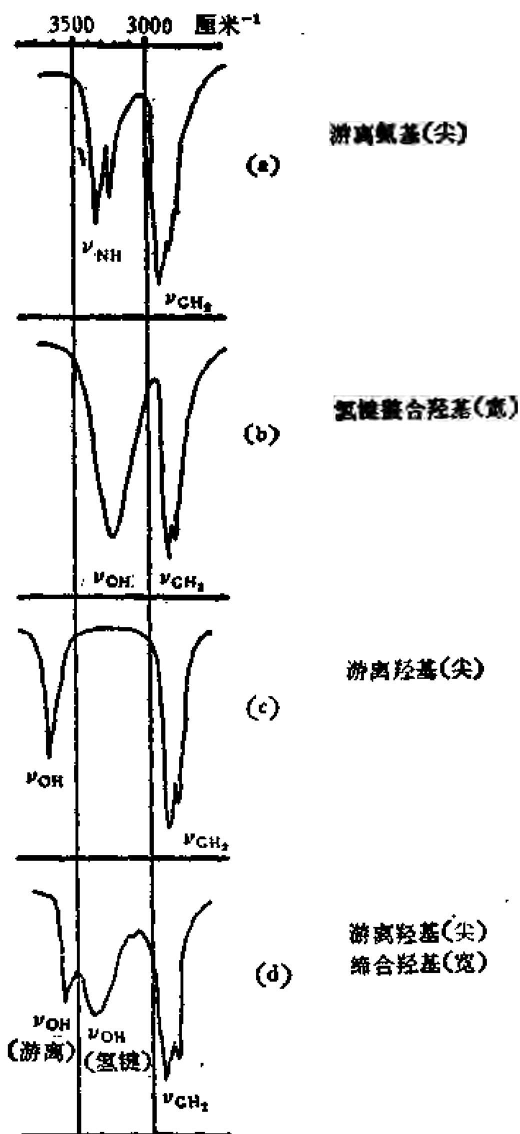


图 6-2 游离氨基（a），羟基（c，d），氢键缔合羟基（b，d）吸收峰形

2. NH 弯曲振动（δ_{NH}）：分面内和面外二种

面内剪式振动（β_{NH}）伯胺为中等强度吸收峰，仲胺要弱得多，该峰出现的范围在 1650—1550 厘米$^{-1}$。

面外摇摆振动（γ_{NH}）在 900—650 厘米$^{-1}$，不易辨认，只有液体伯胺纯液态检测时，此峰才显得宽大，方易确定。

3. C—N 伸缩振动（ν_{C-N}）

脂肪胺的 C—N 伸缩振动峰在 1230—1020 厘米$^{-1}$ 区，峰较弱，实际应用价值有限。

芳香胺的 C—N 伸缩振动峰在 1360—1250 厘米$^{-1}$ 区，比脂肪胺的峰强得多，因此容易指定。当芳环上有推电子取代基，ν_{C-N} 向高波数移。

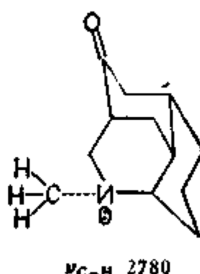
ν_{C-N} 位置与分子结构有关，伯、仲和叔胺及其 α-碳的结构不同，ν_{C-N} 均不相同，如伯胺 ν_{CN} 为 1030 厘米$^{-1}$，仲胺为 1080 厘米$^{-1}$，而叔胺在 1130 厘米$^{-1}$。在脂肪胺中，氮原子上每增加一个烷基，ν_{C-N} 就向高波数移 50 厘米$^{-1}$。在芳香胺中则仅移 15 厘米$^{-1}$。见表 6-3。

表 6-3 伯、仲和叔胺 ν_{C-N} 波数范围(厘米$^{-1}$)

伯 胺	仲 胺	叔 胺
RCH_2NH_2	$(RCH_2)_2NH$	$(RCH_2)_3N$
1120－1030	1150 1080	1230－1030
R_2CH-NH_2	$(R_2CH)_2NH$	
1200 1100	1220－1100	
$Ar-NH_2$	$Ar(R)NH$	$Ar(R)_2N$
1340—1250 强	1350—1280 ($\nu_{C_{Ar}-N}$) 强 1280—1230 (ν_{C_R-N}) 中	1360—1310 (同左) 1250—1180 (同左)

4. CH_3—N 基的特征峰

氮甲基的 C—H 弯曲振动峰出现在 1460—1430 厘米$^{-1}$. 天然产物中的 CH_3—N 靠近 1430 厘米$^{-1}$为多. 吸收强度较弱, 加之其它含N化合物在 1430—1400 厘米$^{-1}$区也能出现弱吸收,因此红外谱上光赖此峰难于确定,可借助于连在氮上的 C—N 伸缩振动峰考察之. 芳香环上的 N—CH_3 伸缩振动峰在 2820—2810 厘米$^{-1}$区. —NMe_2 在 ~2800 厘米$^{-1}$. 如果是脂肪族或非芳香性的杂环上的 N—CH_3, 与氮的孤电子对处反式构象的甲基氢的 ν_{C-H} 比正常 ν_{C-H} 低很多,在 2805—2780 厘米$^{-1}$为一或多个中等强度的峰. NMe_2 则有二个峰 (ν_1 2825—2810 厘米$^{-1}$; ν_2 2775—2765 厘米$^{-1}$). 高波数峰与 Ar—NMe 重叠. 低波数峰的摩尔吸光度达 100—200, 很强.



ν_{C-H} 2780

下面按脂肪胺(伯、仲和叔胺)、芳香胺、铵盐和肼等分别加以讨论之.

6-2 脂 肪 胺

6-2-1 伯胺

(1) ν_{NH}

N—H 伸缩振动峰有二个,在非极性溶剂稀溶液中的范围分别是: ν_{as} 3398—3380 厘米$^{-1}$; ν_s 3340—3324 厘米$^{-1}$,它俩有如下关系式:

$$\nu_s = 345.5 + 0.876\,\nu_{as}$$

如果伯胺中一个 NH 有氢键,另一个没有, 则 ν_{as} 和 ν_s 之间不再有上述关系.

	$\nu_{as}NH$	$\nu_{s}NH$
CH_3NH_2	3398	3341
C_6H_5—CH_2NH_2	3390	3324
(H)—NH_2	3381	3316

它们的确切位置随浓度不同而变，因为浓度加大后，分子间产生缔合，吸收峰往低波数区移．用纯液或在石蜡糊中测量时，大多数出现在 3335 厘米$^{-1}$ 附近．二个峰的间距与浓度无关，始终保持在 50 厘米$^{-1}$ ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$)．

分子内氢键同样使 ν_{NH} 波数降低．由于它是分子固有的性质，与溶液浓度无关，仅与溶剂极性有关．

(2) δ_{NH}

N—H 弯曲振动有面内和面外二种，凡是发生缔合者，吸收峰与伸缩振动峰相反往高波数方向移动．

N—H 面内弯曲振动：简单的伯胺如甲胺、苯胺、肼、长链脂肪胺等均在 1650—1590 厘米$^{-1}$ 区，是一个强或中强的峰．

N—H 面外摇摆振动：波数低于面内弯曲振动的波数，在 840—650 厘米$^{-1}$．若是液体或石蜡糊，因有缔合，波数升至 910—770 厘米$^{-1}$，较易识别．因此当它与 NH_2 伸缩振动和 NH_2 面内弯曲振动峰同时出现，即可确定为伯胺．

(3) ν_{CN}

脂肪伯胺的 C—N 伸缩振动峰处于 1200—1030 厘米$^{-1}$，比 C—O 键的吸收峰稍低，而且强度也较醇、醚等分子中的 C—O 吸收峰弱．它的确切位置与 α-碳的结构有关．

α 是一级碳 RCH_2NH_2 大多在 1079∓10 厘米$^{-1}$；

α 是二级碳 $R_2CH—NH_2$ 大多在 1040∓3 厘米$^{-1}$；

α 是三级碳 $R_3C—NH_2$ 大多在 1030∓8 厘米$^{-1}$．

Pouchert 在石蜡糊或纯液中测定的数据如下：

$RCH_2—N<$	1065 厘米$^{-1}$
$R_2CH—N<$	1150 厘米$^{-1}$
$R_3C—N<$	1235 厘米$^{-1}$

该特征峰指定时应谨慎，因为它不强．拉曼光谱比较可靠．

6-2-2 仲胺

(1) ν_{NH}: 3360—3310 厘米$^{-1}$

在稀溶液中只有一个吸收峰，强度较低．长链脂肪胺样品用量应增多，才能观察到．若是烷基芳香基混合的仲胺，$\begin{matrix}R\\Ar\end{matrix}\!\!>\!NH$ 3450 厘米$^{-1}$ 峰较尖锐．高浓度、纯液体或石蜡糊中位于 3335 厘米$^{-1}$．有氢键时将出现二个吸收峰．

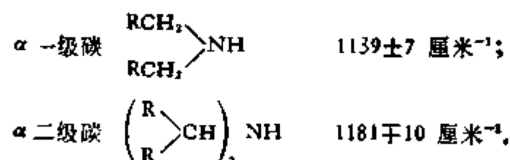
连氨基的 α-碳有氟取代时，ν_{NH} 位置及强度均发生比较明显的变化，如 $(F_3C)_2NH$ 移往高波数（3460 厘米$^{-1}$），峰的吸光度比 $(CH_3)_2NH$ 大 50 倍．

亚胺基（C=NH）的 ν_{NH} 在 3400—3300 厘米$^{-1}$，详见第九章 9-2 节．

（2）δ_{NH}

面内弯曲振动峰比伯胺弱得多，在一般厚度的吸收池和浓度下，很难检测到．除非将其做成盐观察 $=\overset{+}{N}H_2$ 吸收峰．氟代亚胺在 1500 厘米$^{-1}$ 附近的一个峰可以视作 N—H 的弯曲振动峰．面外弯曲振动峰在 715 厘米$^{-1}$ 附近．

（3）ν_{CN}：1220—1080 厘米$^{-1}$ 中等强度吸收．精确位置与 α-碳有关：



6-2-3 叔胺

脂肪叔胺没有 N—H 峰，唯一能考察的特征峰是 C—N 键的伸缩振动．有不对称和对称二种方式．但吸收极弱．用拉曼光谱测定较为可靠（ν_{as} 1070—1050 厘米$^{-1}$，$\nu_s \sim 830$ 厘米$^{-1}$）．

6-3 芳 香 胺

6-3-1 N—H 键伸缩振动峰（ν_{NH}）

伯胺：ν_{NH} 二个峰　（1）3509—3460（ν_{as}）　（2）3416—3382（ν_s）溶液

（1）3450—3390　　（2）3225（弱）纯液或糊

与脂肪胺的区别：（1）波数比较高一些，原因在于氨基连在芳环上后，N—H 键的 S 成分增加，键长变短；（2）不对称和对称二种伸缩振动峰的距离为 90 厘米$^{-1}$，大于脂肪胺的距离（50 厘米$^{-1}$）．

芳香环上有吸电子取代基时，峰出现在上述范围的高波数区；推电子取代基则出现在低波数一侧，见表 6-4 中所列化合物的数据．

下列诸化合物在固相中测出三个 ν_{NH} 峰：

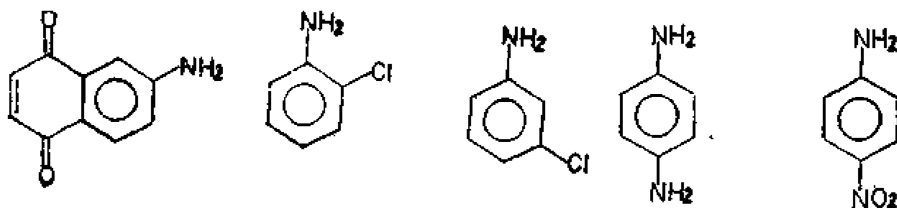


表 6-1 芳环有不同取代基的芳香胺 ν_{NH} 波数

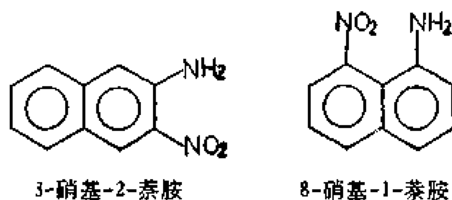
R	ν_{NH} (厘米$^{-1}$)	
	ν_{as}	ν_s
p-NO_2	3509	3416
p-CN	3505	3412
m-CN	3495	3406
p-$COCH_3$	3502	3410
m-$COCH_3$	3486	3400
p-Cl	3482	3398
m-Cl	3490	3402
p-CH_3	3470	3390
p-OCH_3	3460	3382
m-OCH_3	3485	3398
m-OH	3497	3407
1-萘胺 (NH_2)	3472	3390
2-萘胺 (NH_2)	3475	3390

仲胺：ν_{NH} 在 3495—3430 厘米$^{-1}$．稀溶液中为单峰．浓度加大或在固相中将出现氢键缔合的 ν_{NH} 峰，一不小心，容易误认为伯胺．但也有报道纯液体或石蜡糊相仍为一尖峰(～3450 厘米$^{-1}$)，如二苯胺在 3433 厘米$^{-1}$．

芳香胺的分子内氢键比羟基的氢键弱，如 (1-甲氨基蒽醌，$NHCH_3$) ν_{NH} 比 R_2NH 仅低～100 厘米$^{-1}$．以稀溶液中萘胺的 NH 伸缩振动波数为基准，则 2-硝基-1-萘胺中分子内

	ν_{as}	$\Delta\nu$	ν_s	$\Delta\nu$
1-萘胺 (NH_2)	3486		3412	
2-硝基-1-萘胺 (分子内氢键共振结构 ⟷)	3528	−42	3378	35

氢键最强，使 ν_s NH 降低 ~35 厘米$^{-1}$ 是可以理解的．而 ν_{as}NH 反而升高 ~40 厘米$^{-1}$，这是反常的现象．3-硝基-2-萘胺以及 8-硝基-1-萘胺的 ν_{NH} 几乎与萘胺相同，不存在氢键，原因可能是萘环的双键为经典式所示，比较"固定"，因此 1，2 位的双键性质比 2，3 位双键性质强，所以前者能有 1，3 共轭双键体系形成氢键螯合．后二者无法产生 1，3 共轭



3-硝基-2-萘胺　　8-硝基-1-萘胺

双键，因此 NO_2 同 NH_2 空间距离虽小，也不能螯合．

在 8-氨基喹啉和1-氨基吖啶、氨基偶氮以及 1-氨基蒽酮等化合物中，虽有螯合，但 NH_2 峰的波数变动都很小，同 β-萘胺几无差别．

6-3-2 N—H 键弯曲振动峰（δ_{NH}）

芳香伯胺

面内弯曲振动在 1650—1590 厘米$^{-1}$ 为一强峰．氨基取代的嘧啶类，只要 1650 厘米$^{-1}$ 附近出现吸收峰，就表明是以氨基存在，而未异构为亚胺基．此峰有时比羰基还强，如 的 β—NH_2 1675 厘米$^{-1}$ 峰比 $\nu_{C=O}$ 1655 厘米$^{-1}$峰反而强．在氨基杂环化合物中，遇到这种难于指定哪个峰是 C=O 特征峰时，可做二甲基亚砜溶液的光谱，同石蜡糊相的图对比，若是 βNH 峰应向低波移 5—30 厘米$^{-1}$，同时吸收变尖锐．另一点是该峰刚好落在 C=C 吸收峰区内，因此采用氘代技术可从图谱上将其同 C=C 和 C=O 峰区分之．

芳香仲胺

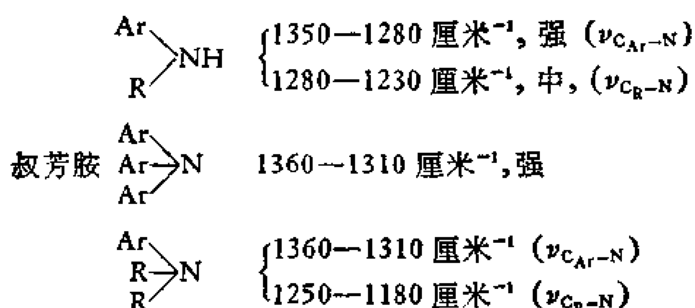
1510 厘米$^{-1}$ 附近，为一弱吸收峰．如 (NHφ) (COOCH₃, NHCH₃) 等在石蜡糊中的 δ_{NH} 在 1510 厘米$^{-1}$．有人将其确定为 NH 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的偶合峰，由于芳香骨架振动峰在此区，彼此发生偶合作用，既变动位置，又增加强度，就很难区分它们．

6-3-3 C—N 键伸缩振动峰（ν_{CN}）

芳香胺的 C—N 伸缩振动特征峰按伯、仲和叔胺不同．如果是脂肪和芳香混合胺将出现双峰，分别指定如下：

伯芳胺 Ar—NH_2　1340—1250 厘米$^{-1}$，（强）．
1335—1250 厘米$^{-1}$（纯液或石蜡糊）

仲芳胺 Ar_2NH　1350—1280 厘米$^{-1}$（强）



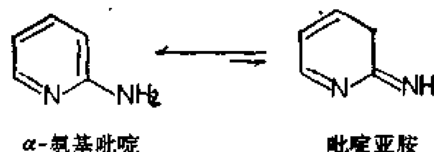
通常比 ν_{C-O} 峰弱，但变动较大，当氮原子上氢被氘代后，移往长波，如苯胺 ν_{C-N} 1260 厘米$^{-1}$；氘代苯胺移至 1350 厘米$^{-1}$。氨基成盐后，该峰随即消失。芳环上有推电子取代基时，ν_{C-N} 的波数增加。

6-3-4 芳环取代基定位峰

900—660 厘米$^{-1}$ 区为芳环取代基定位峰，但芳香胺的 NH 面外弯曲振动强吸收峰出现在 910—770 厘米$^{-1}$，容易与之混淆，因此一般芳香胺定位峰的实际应用受到限制。

6-4 杂 环 胺

氨基取代在杂环氮原子邻位或对位不异构为亚胺。

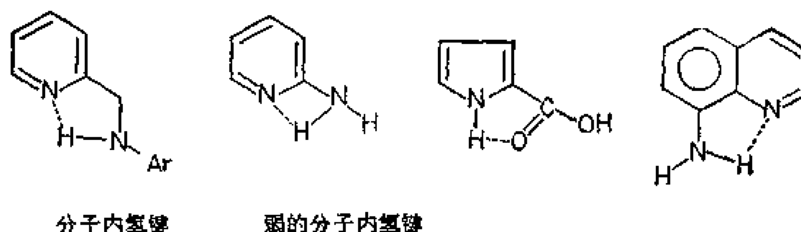


α-氨基吡啶　　　　吡啶亚胺

例如 α-氨基吡啶稀溶液检测到二个 NH 峰（ν_{as} 3500 厘米$^{-1}$；ν_s 3410 厘米$^{-1}$）。在熔融的固相中除上述二个峰外，还有氢键的 NH 峰（ν_{NH} 3195 厘米$^{-1}$）。

下面叙述影响氨基伸缩振动特征峰的因素。

6-4-1 分子内和分子间氢键



分子内氢键　　　　弱的分子内氢键

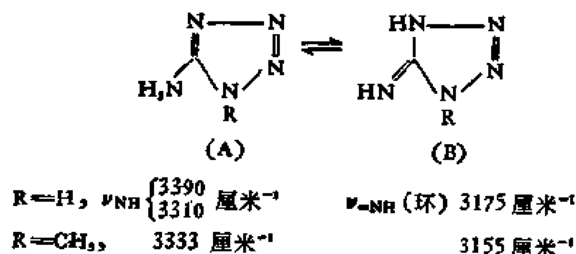
α-二吡啶胺的 ν_{NH} 在 3270—3150 厘米$^{-1}$，有弱的分子间氢键。而其阳离子的 ν_{NH} 低至 2900 厘米$^{-1}$，为强的分子内氢键螯合。

2-氨基噻唑在四氯化碳溶液中的 ν_{NH} 极为复杂，既有游离的，又有缔合的，详见表6-5． 日本学者 [*Chem. pharm. Bull. Tokyo,* **11**, 628 (1963)] 结合X光单晶衍射，研究固相红外光谱，认为有三种不同的氢键，表现在 ν_{as} 和 ν_s 的距离有明显的不同．

	ν_{as}NH	ν_sNH	$\Delta\nu$ ($\nu_{as}-\nu_s$)
	3460	3310	150 厘米$^{-1}$
	3333	3145	188 厘米$^{-1}$
	3448	3165	280 厘米$^{-1}$

6-4-2 异构现象

氨基处于杂环上容易发生异构化．如5-氨基四氮唑类化合物有胺(A)和亚胺(B)二种互变异构体的混合物．因为 R═H 的化合物在光谱中有三个 ν_{NH} 峰，高波数的二个



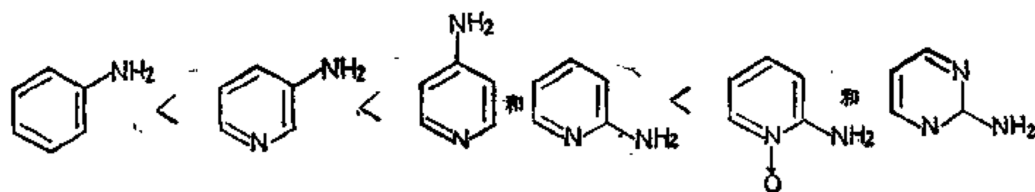
R═H， $\nu_{NH}\begin{cases}3390\\3310\end{cases}$ 厘米$^{-1}$　　$\nu_{=NH}$ (环) 3175 厘米$^{-1}$

R═CH_3，　3333 厘米$^{-1}$　　3155 厘米$^{-1}$

为胺(A)的 ν_{NH} 的，低波数一个是环亚胺的，这是基于 R═CH_3 时只有二个峰 (ν_{NH} 3333 厘米$^{-1}$ 和 3155 厘米$^{-1}$) 推定的．因为后者如果不异构化，就无法解释低波数的峰．

6-4-3 电性效应

芳香胺和杂环胺当环接受电子的能力增加时，ν_{NH} (不对称和对称振动) 升高，顺序如下：



兹将各类杂环胺的N—H伸缩振动(ν_{NH})及面内剪式振动(δ_{NH})数据列于表6-5.

表6-5 各类杂环胺的N—H特征吸收峰位置(厘米$^{-1}$)

化合物	ν_{NH}		δ_{NH}	相
	as	s		
N, H, NH_2	3509	3390	1592	$CHCl_3$
N, H, NH_2	3448	3378	1577	$CHCl_3$
N, H, NHR	3472—3371			
N, O, NH_2	3384	3347	1657	$CHCl_3$
R, N, S, NH_2	3480—3410		1626—1598	
N, S, NH_2	ν_1 3450(游离 NH), ν_3 3280(缔合 NH)	ν_2 3390(游离 NH), ν_4 3170(2×β-NH_2)	1600(游离) 1625(缔合)	CCl_4
N, H, NHR	3480—3440,(游离)	3380—3205(缔合)		
N, O, NH_2	3520	3430	1610	CCl_4
N, N, N, N, H, O_2N	~3300		1592	研糊
N, NH_2	~3300(双峰)		1618—1600	—
N, N, NH_2; NH_2, N, N	3540(游离) 3320(缔合)	3430(游离) 3170(缔合)	~1650	CCl_4
			1685—1645 1665—1620	研糊 Me_2SO
NH_2, N, N, N, H_2N, NH_2	3125—3450		1695—1665	KBr
6, 7, N, N, 8, H_2N, N, 3, N9, H	3420—3400	3280—3235	1670—1650	KBr

续表 6-5

化合物	ν_{NH}		δ_{NH}	相
	as	s		
	3445—3400	3280—3130	1650—1630	KBr
	3280	3100	1712—1698	KBr
	3310	3077	~1680	KBr
R=H, CH_3, C_2H_5, *i*-Pr, *t*-Bu	3504—3498	3414—3408		CCl_4
	3190—3150		1600—1500	

分析胺类化合物的光谱应注意下列情况:

若以固相作图,上述各类特征峰有可能发生分叉现象,位置变动幅度很大,常常不容易确定其归属.液体胺很容易吸收空气中的二氧化碳,形成碳酸酯,样品发生固化.另外还有强吸水性,水峰恰好也是在 3335 和 1615 厘米$^{-1}$ 附近,与 ν_{NH} 和 δ_{NH} 不易区分,所以液态胺最好在溶液中检测,以避免上述干扰.

6-5 铵　盐

胺类具有较强的碱性,能同矿酸成盐,不仅 NH 峰发生变化,尤其突出的是在 2500—1820 厘米$^{-1}$ 间出现中等强度的吸收峰.伯、仲和叔胺形成的盐吸收峰位置互相有所不同,可借此区分之.

6-5-1 伯铵盐 (NH_3^+)

伯胺同盐酸成盐后 ($RNH_3^+Cl^-$),溶液中测量在 3380 厘米$^{-1}$ 和 3280 厘米$^{-1}$ 出现 $NH_3^{\oplus}$ 伸缩振动峰.固态测量在 3100—2900 厘米$^{-1}$ 区呈一宽大的吸收峰,或裂成多重峰.纯液体或石蜡糊中降至 3030—2630 厘米$^{-1}$,峰形和强度均与游离伯胺不同,在低波数一侧的峰坡上出现若干递降的小峰为其特征.

$CH_3NH_3^+ \cdot Cl^-$　νNH_3^+ 3075 和 2972 厘米$^{-1}$

$HONH_3^+ \cdot Cl^-$ 因缔合而移至 2955 和 2667 厘米$^{-1}$.

伯胺盐还在 2500—1820 厘米$^{-1}$区，多数在 2000 厘米$^{-1}$附近有一中等强度综合峰，仲胺和叔胺盐波数较高。

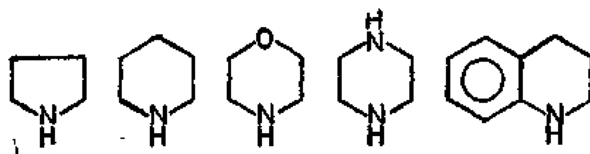
$\delta_{NH_3^+}$ 在 1620—1540 厘米$^{-1}$为中等强度吸收峰，同时在 800 厘米$^{-1}$附近有一个弱的面内摇摆振动峰。

6-5-2 仲铵盐 (NH_2^+)

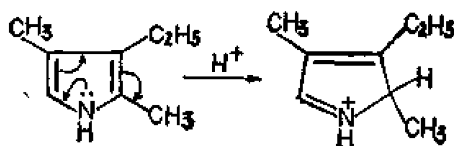
有人认为 $\nu_{as}NH_2^+$ ~2920 厘米$^{-1}$；$\nu_{s}NH_2^+$ ~2800 厘米$^{-1}$。多数人指定为 2700—2200 厘米$^{-1}$的一群吸收峰。芳香仲胺盐更为突出，除在 2780—2600 厘米$^{-1}$区有 3—4 个峰外，并在低频区还有数个峰。氘化后，峰的强度变弱，说明这些峰确系 N—H 键振动产生的。

仲胺盐还在 2500—2220 厘米$^{-1}$区出现数个较尖的小峰，波数高于伯铵盐。可用作区分伯胺盐或仲铵盐。

δNH_2^+ 在 1620—1560 厘米$^{-1}$有强峰，并在 812—800 厘米$^{-1}$附近有 NH_2^+ 的面内摇摆振动峰，峰虽弱，但很尖锐。

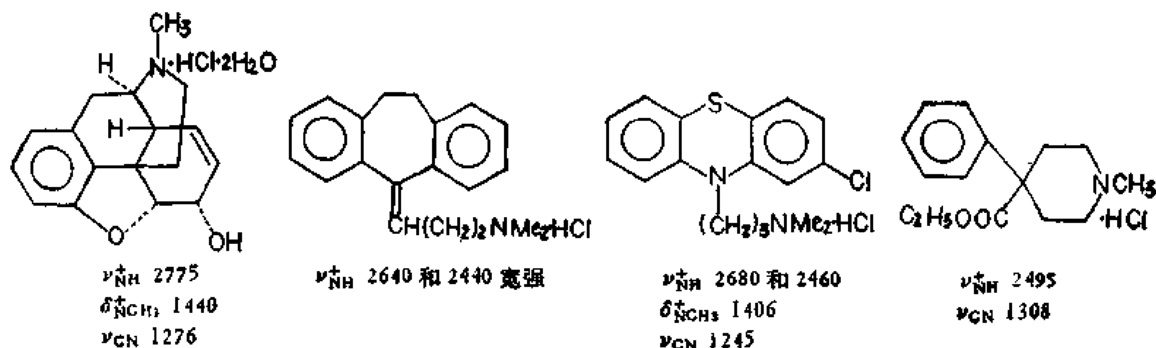


这些化合物盐类的 νNH_2^+ 均在 2760—2690 厘米$^{-1}$，而 [H_3C, C_2H_5, CH_3, $\overset{+}{N}H_2$ 取代吡咯盐结构] 的 νNH^+ 在 2630 厘米$^{-1}$为一宽峰。经质子核磁共振研究发现质子主要加到 α 位碳上。



6-5-3 叔铵盐 (NH^+)

νNH^+ 在 2740—2250 厘米$^{-1}$有一宽峰，如三甲胺盐酸盐在 2735 厘米$^{-1}$。凡是无杂原子与 NH 基相邻的叔铵盐还在 2500 厘米$^{-1}$有第二个宽峰出现。另外在 1250 厘米$^{-1}$有 ν_{CN} 中强峰，例如



$\nu_{\overset{+}{N}H}$ 2775，$\delta_{\overset{+}{N}CH_3}$ 1440，ν_{CN} 1276

$\nu_{\overset{+}{N}H}$ 2640 和 2440 宽强

$\nu_{\overset{+}{N}H}$ 2680 和 2460，$\delta_{\overset{+}{N}CH_3}$ 1406，ν_{CN} 1245

$\nu_{\overset{+}{N}H}$ 2495，ν_{CN} 1308

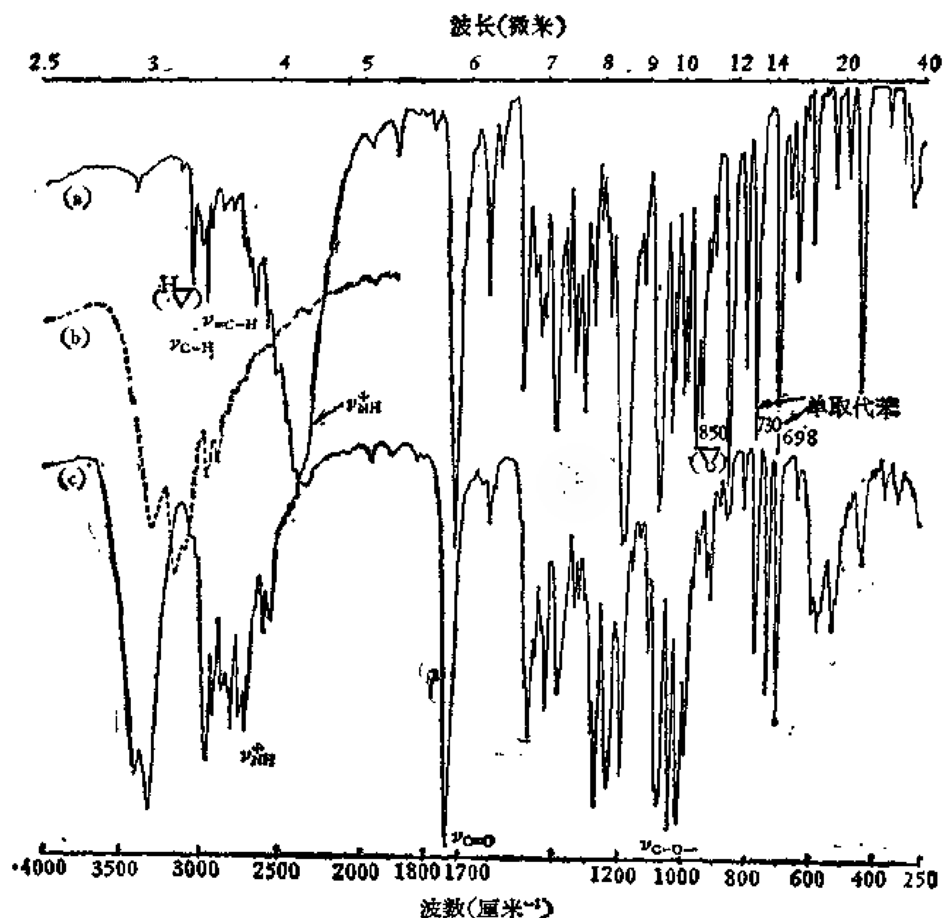
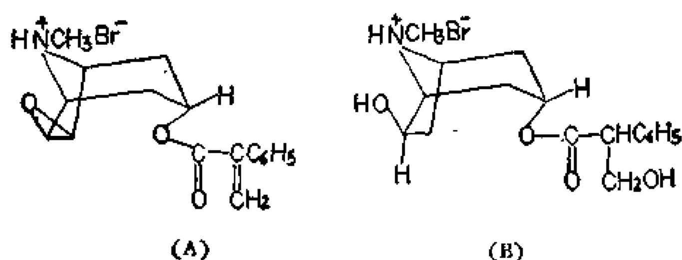


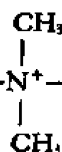
图 6-3 阿托酸莨菪品酯 · HBr (a)、(−) 山莨菪碱 · HBr, 熔点 163—4℃ (针晶) (b) 和熔点 174—5℃ (片晶) (c), KBr 片

ν_{NH}^{+} 特征峰有时变化甚大。以莨菪烷类生物碱为例，阿托酸莨菪品酯 (A)ν_{NH}^{+} 低至 2250 厘米$^{-1}$ [图 6-3 (a)]。山莨菪碱 (B) 因晶形不同铵峰有弱 [图 6-3 (b)] 有强[图 6-3 (c)]。



另外不饱和的叔铵盐在 1700—1600 厘米$^{-1}$ 区的吸收峰可用于区分 $\alpha\beta$ 和 $\beta\gamma$ 异构体 [*J. Am. Chem. Soc.* **76** 2781(1954)]。

6-5-4 季铵盐

无特征峰，只在 1000—950 厘米$^{-1}$ 区有中等强度的峰，如  $CH_3—N^+(CH_3)_2—CH_3\ BF_4^-$。若是

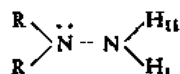
氮甲基季盐，在 ~1430 厘米$^{-1}$ 有中等强度的 δ_{CH} 峰和 ν_{CN} ~ 1300 厘米$^{-1}$。

6-6 肼及其衍生物

肼及衍生物（$RNHNH_2$）有二个中等强度的 N—H 伸缩振动峰，位于 3427—3350 厘米$^{-1}$ 和 3327—3139 厘米$^{-1}$，彼此相距 180 厘米$^{-1}$。比脂肪胺的二个峰间隔（$\Delta\nu$ = 50 厘米$^{-1}$）和芳香胺的间距（$\Delta\nu$ = 90 厘米$^{-1}$）均大得多。将肼衍生物中二个氢原子部分氘化后，在 N—H 伸缩振动区仍然出现未氘化前一样的二个峰，显然不能用偶合解释。很可能

	ν_t	ν_t
Et_2N-NH_2	3362 (N—H_{II})	3149 (N—H_I)
Et_2N-NHD	3351	3145

是由于氮原子上的氢与邻位氮上一对孤电子处于反式（H_I）和顺式（H_{II}）二种不同的立



体关系，前一种氢受孤电子对影响容易振动，吸收峰在低波数。部分氘化有二种机率，即 $H_I \rightarrow D$ 或 $H_{II} \rightarrow D$，因此仍然出现双峰 [*Spectrochim. Acta*, **25 A**, 97, (1969)]。

δ_{NH} 1650—1590 厘米$^{-1}$。

第七章 烷烃(包括各类甲基和亚甲基)

7-1 概 述

饱和碳氢化合物的特征峰系甲基($—CH_3$)、亚甲基($—CH_2—$)和次甲基($\rangle CH$)的伸缩振动和弯曲振动吸收峰。它们出现在下列四个区内。

第Ⅰ区：2970—2840 厘米$^{-1}$，为上述三种基团的碳氢键伸缩振动峰。它们的归属见图 7-1(a)。

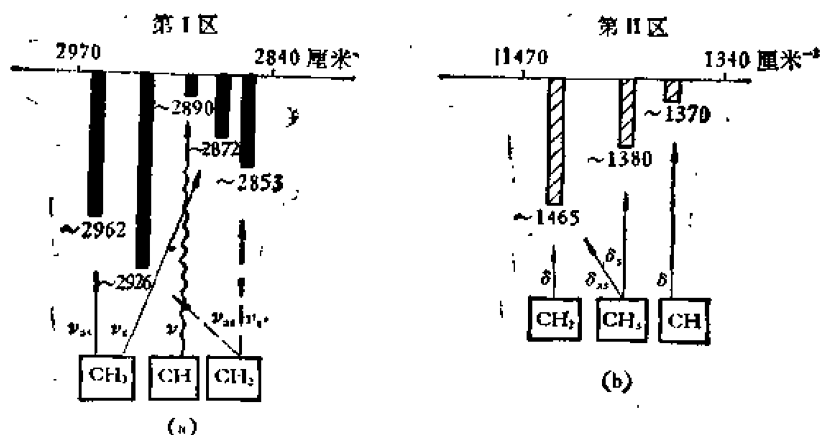


图 7-1 烷烃吸收峰(Ⅰ,Ⅱ区)归属

(a) 为CH_3, CH_2和 CH 伸缩振动峰位置；(b) 为CH_3, CH_2和 CH 弯曲振动峰位置.

第Ⅱ区：1470—1340 厘米$^{-1}$，为甲基、亚甲基和次甲基中 C—H 键的弯曲振动吸收峰。可分$Ⅱ_A$和$Ⅱ_B$二个亚区。前者为亚甲基的弯曲振动和甲基的不对称弯曲振动。后者为甲基的对称弯曲振动和次甲基的弯曲振动(图 7-1 b)。

第Ⅲ区：1253—1000 厘米$^{-1}$和第 Ⅳ 区 750—720 厘米$^{-1}$为碳-碳骨架振动峰。前区为分叉的 $C—CH_3$ 骨架振动。后区为 $—(CH_2)_n—$ 的振动。

因此按各区峰的相对强度可推测化合物是直链还是支链烃。如果对 C—H 各基频或相应的倍频峰面积进行积分，积分面积比与分子中基团的个数成正比。如 2,3-二甲基丁烷(A)、2,2,3-三甲基丁烷(B)和 2,3,4-三甲基戊烷(C)分子中甲基峰面积比为 4:5:5。

靠近双键的甲基和亚甲基峰高虽降低，但积分面积仍保持比例，如丁烯-1(D)、顺，反式丁烯-2(E,F)和 2-甲基丁烯-2(G)甲基峰面积比为 1:2:2:3。

但连在负电性原子或基团上的甲基如 CH_3O, CH_3N 和 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ 等定量比不准。液体的支烃在 8000—5000 区的 CH_3 和 CH_2 峰强度与数目成正比，如采用高灵敏度检测器

化合物	甲基峰面积比	化合物	甲基峰面积比
$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$ (A)	4	$CH_3CH_2-CH=CH_2$ (D)	1
$(CH_3)_2CH-C(CH_3)_3$ (B)	5	$CH_3-C(H)=C(H)-CH_3$ (E)	2
$(CH_3)_2CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$ (C)	5	$CH_3-CH=CH-CH_3$ (F)	2
		$CH_3-CH=C(CH_3)_2$ (G)	3

测量,在确定二者相对量上是有意义的.

下面对四个区分别加以讨论,可参看图 7-2。

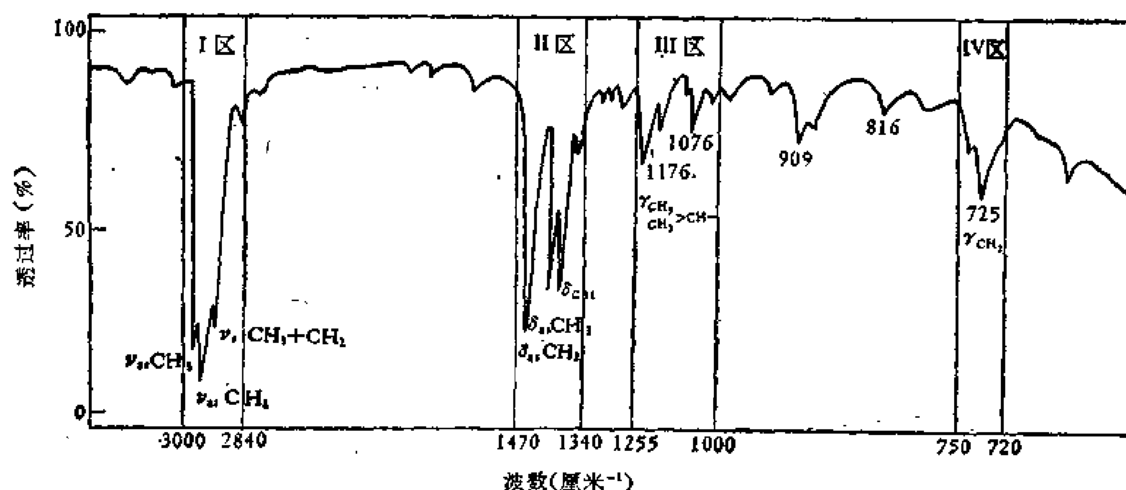


图 7-2 2-甲基己烷, $CH_3-CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$, 纯液

第 I 区: 2970—2840 厘米$^{-1}$

CH_3, CH_2 和 CH 基团中 C—H 键的伸缩振动在此区为强峰. 氯化钠棱镜此区只分开为二个峰,因此三者很难区分. 高分辨的氟化锂棱镜可将三种基团的吸收峰分开.

CH_3 ν_{as} 在 ~2962 厘米$^{-1}$, ν_s 在 ~2872 厘米$^{-1}$.

CH_2 ν_{as} 在 2926±10 厘米$^{-1}$, ν_s 2853±10 厘米$^{-1}$.

CH 在 ~2890 厘米$^{-1}$ 是很弱的吸收,不易识别.

甲基峰的确认是基于以下事实,饱和烷烃分子中支链比例增加时, 2962 和 2872 峰的相对强度增高. 但是光根据此区峰的位置及强度来区分三种基团的多寡实用价值不大. 而在区分测试样品是饱和烃还是不饱和烃方面却是有意义的, 因为凡是饱和化合物的碳氢键伸缩振动峰均出现在此区 (3000 厘米$^{-1}$ 以下). 不饱和的 C—H 振动峰却在 3000 厘米$^{-1}$ 以上,例如芳香环上的氢在 3030 厘米$^{-1}$; 不饱和脂肪族中的 =C—H 在 3095—3010 厘米$^{-1}$. 另外张力大的小环烃如环丙烷类、环氧基以及多卤化烃等, 还有少数含极性基团

的四元环化合物，诸如环丁内酯分子中的 C—H 伸缩振动峰均出现在 3000 厘米$^{-1}$ 以上区域.

第 II_A 区：1470—1430 厘米$^{-1}$，通过许多烷烃化合物的光谱分析及拉曼光谱证实，此区峰是由 C—CH_3 和 —CH_2— 的弯曲振动产生的.

C—CH_3 不对称弯曲振动峰 (δ_{as}) ~ 1450 厘米$^{-1}$. 对称弯曲振动峰 (δ_s) 在 1375 厘米$^{-1}$ 附近.

—CH_2— 弯曲振动峰位于 ~1465 厘米$^{-1}$.

此区峰除了连有强电负性原子使碳上电荷分布发生较大变化者变动较大外，一般位置变动不超出 ±10—20 厘米$^{-1}$.

CH_3 和 CH_2 峰离得近，事实上很难将二者分开.

第 II_B 区：1385—1370 厘米$^{-1}$ 的峰来自 C—CH_3 对称弯曲振动. 根据质量效应，经用氘代技术加以确定. 如 CH_3—CH_3 的 δ_{CH_3} 在 1379 厘米$^{-1}$，CD_3—CD_3 移至 1072 厘米$^{-1}$ ($\delta_s CD_3$). 又如戊酮在1415和1380厘米$^{-1}$ 出现吸收峰，但氘代亚甲基戊酮 $CH_3CD_2COCD_2\cdot CH_3$ 只剩下 1380 厘米$^{-1}$ 峰，氘代甲基戊酮 $CD_3CH_2COCH_2CD_3$ 只有 1415 厘米$^{-1}$峰，可见 1380 厘米$^{-1}$ 峰为 C—CH_3 产生.

此区吸收峰对烷烃化合物比较有用，因为很少有其它峰的干扰. 位置及峰的形状对烷烃链是否分叉，以及何种类型的分叉 $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH—\text{或}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\ \text{等}\right)$ 提供十分重要的信息. 此区的 C—CH_3 对称弯曲振动峰是否裂分，与键的夹角大小有关. 直链烷烃及双键上的甲基均不裂分. 异丙基中二个甲基有背障，$—C\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$ 夹角比 CH_3CH_2— 基中 $—C\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$ 的小，因此裂成双峰. 叔丁基夹角更小，双峰间距增大，详见甲基一节.

$>$C—H 弯曲振动峰在 1375—1340 厘米$^{-1}$. 由于它在分子中的比重很小，所以峰的相对强度极弱，只有在高度分支的支链烃或同氧、氮等原子相连接后，吸收加强，方有参考价值. 正因为 $>$C—H 峰弱，因此 1380 厘米$^{-1}$ 吸收峰的积分强度与 CH_3 数目成正比，可以结合其它区的数据推定分子中 C—CH_3 的比例.

第 III 区：1253—1000 厘米$^{-1}$.

支链烷烃的 C—C 骨架振动吸收峰，位于 1250—1150 厘米$^{-1}$ 区. 当此区峰为中等强峰时，表示化合物属支链烃. 如果此区峰弱，而第 IV 区峰强，则多半为直链烃.

1020—1000 厘米$^{-1}$ 区出现较弱的吸收峰时大多为环烃的骨架振动.

第 IV 区：750—700 厘米$^{-1}$ 为骨架振动区. 也是 —$(CH_2)_n$— 的摇摆振动吸收.

烷烃化合物此区峰的出没取决于碳链中是否含有 —$(CH_2)_n$— 链. n 在 4 以上必在 720 厘米$^{-1}$ 处有一吸收峰. 峰的相对强度与 $(CH_2)_n$ 链的长度成比例. 该峰是否分叉，取决于晶形. 斜方晶和单斜晶体，每个晶胞含二条 C—H 链，因此出现双峰. 而三斜晶体只给单峰.

7-2 甲基特征峰

现在将各种不同结构的碳甲基在以上四个区内的吸收峰位置、峰形及相对强度等扼要介绍之。

7-2-1 碳甲基（$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_3$）

直链烷烃的碳甲基在第I区内的不对称和对称伸缩振动强吸收峰分别在 2960±10 ($\nu_{as}CH_3$), 2872±10($\nu_s CH_3$)。有些正烷烃结晶态 ν_{as} 峰分裂为二个中等强度的峰，如 n-$C_{12}H_{26}$ 和 n-$C_{22}H_{46}$ 等，其 $\nu_{as}CH_3$ (1) 2958 (2) 2953 厘米$^{-1}$。甲基不直接连在极性基团上，极性基团对它的影响虽小，但诱导效应还是存在的。今以不同链长的酸为例（醇和卤化物类同），链长至 $n = 6-7$ 时，CH_3 峰的波数和饱和烷烃相同。链缩短时，$C-CH_3$ 的波数随之升高。

	ν_{as}	ν_s
$CH_3(CH_2)_{6-7}COOH$	2959	2873
$CH_3(CH_2)_3COOH$	2964	2876
CH_3CH_2COOH	2986	2889

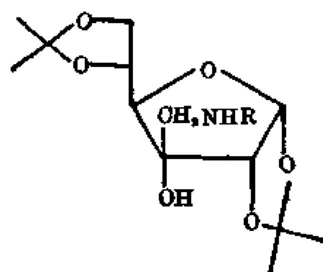
确定 $C-CH_3$ 主要根据 II_B 区的对称弯曲振动峰（~1380 厘米$^{-1}$），因为该区几乎没有其它干扰峰。直链烃的 CH_3 确切位置与碳链是偶数还是奇数有关：

偶数链中的 $C-CH_3$ 为 δ_s: 1368—1365 厘米$^{-1}$；

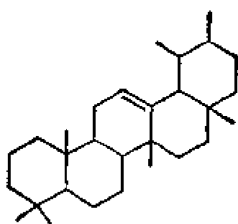
奇数链中的 $C-CH_3$ 为 δ_s: 1376—1373 厘米$^{-1}$。

7-2-2 异丙基和偕二甲基

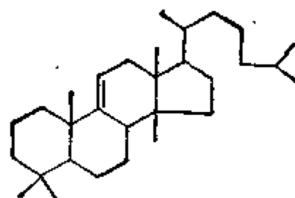
同碳上有二个甲基的主要特征是 1380 厘米$^{-1}$ 处的甲基对称弯曲振动峰裂分为强度几乎相等的双峰（1385 和 1370 厘米$^{-1}$），或是分叉为主峰和肩峰，例如：



1385 厘米$^{-1}$
1370 厘米$^{-1}$



1386 厘米$^{-1}$（强）
1370 厘米$^{-1}$（中强）
α-香树脂烯



1386（中强）
1364（强）
羊毛脂甾烯

第III区的骨架振动峰出现在 1170 和 1142 厘米$^{-1}$ 附近。前者较强，是异丙基的另一明显特征峰，同 II_B 峰结合起来可作为确定异丙基存在的依据。从 $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CHCH_3$ 到

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH(CH_2)_6CH_3$ 一系列化合物中,发现二个峰的距离有一定的规律性,即随 CH_2链的增长而逐步加大. 高频峰固定在 1170—1167 厘米$^{-1}$处,另一个峰则由 1170 厘米$^{-1}$的肩峰逐个降低,向低频 1142 厘米$^{-1}$靠近.

第 IV 区的峰 850—790 厘米$^{-1}$,仅有参考意义.

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle \overset{*}{C}\langle$: C^* 上无氢原子的偕二甲基第 II_B 区的特征峰与上述异丙基类同. 但有些化合物如樟脑高波数峰 (1385 厘米$^{-1}$) 略强. 鉴别上述二种偕二甲基须靠 III 区内骨架振动峰的位置. C^* 上无质子的偕二甲基骨架振动峰的波数偏高 (~1215 和 ~1195 厘米$^{-1}$),而且 1195 厘米$^{-1}$峰的位置比较固定, 1215 厘米$^{-1}$常常是它的肩峰.

7-2-3 叔丁基

同直链甲基和异丙基的主要区别在 II_B 区的峰型. 叔丁基在 1380 厘米$^{-1}$的峰也裂分为双峰: 1395 和 1365 厘米$^{-1}$. 低波数的峰比高波数峰强一倍, 此乃与异丙基明显不同处. 同时由于叔丁基的三个甲基上 C—H 键夹角比异丙基的小, 因此裂分的距离由异丙基的 ~15 厘米$^{-1}$增大为 ~30 厘米$^{-1}$. 这里值得提出的是二峰的相对强度不能作为区分异丙基的绝对依据. 因为分子中其它类型的甲基峰可能同其中之一峰有加成作用而增加其强度,因此必须结合不同支链相应的骨架振动峰来考虑.

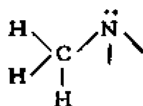
第 III 区有二个强的骨架振动峰, 1250 和 1200 厘米$^{-1}$,性质同异丙基类似, 前峰位置较恒定,变动小. 后一峰的位置与碳链长短相关,在 $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C—R$ 系中, 当 $R=CH_3$ 时, 后一峰同前一峰合并. R 链增长,后一峰逐步向低频分开, 直至九碳烷以上时, 出现在最低波数 1200 厘米$^{-1}$处.

第 IV 区 930—925 厘米$^{-1}$以及 415 厘米$^{-1}$附近还分别有骨架振动峰,可供参考.

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C—O$ 的弯曲振动峰在 ~900 厘米$^{-1}$附近.

7-2-4 甲氧基、氮甲基和硫甲基

连在有孤电子对的氧、氮和硫原子上的甲基,三个 C—H 键中之一同孤电子对处于反式关系者,相互之间作用使之与其它二个 C—H 键不相等,它们之间的伸缩振动峰相差可



达 ~100 厘米$^{-1}$. 因此反式关系的 C—H 键 ν_{as} 和 ν_s 峰离得较远, 通常 ν_{as} 在正常位置 (2962 厘米$^{-1}$),而 ν_s 比 $CH_3—C$ 的波数和强度均低得多. 该特征峰在确定 CH_3O(2850—2810 厘米$^{-1}$), CH_3N (2820—2760 厘米$^{-1}$) 等基团上较重要, 与之相应的是 II_B 区对称弯曲振动峰波数反而升高.

表 7-1　各类甲基吸收峰位置及相对强度表(厘米$^{-1}$)

类　型	Ⅰ　区		Ⅱ　区		Ⅲ　区	Ⅳ　区	说　明
	$\nu_{as}CH_3$	$\nu_s CH_3$	$\delta_{as}CH_3$	$\delta_s CH_3$	C—C 骨架振动		
$CH_3-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	2970—2950 (强)	2880—2860 (中强)	1470—1430 (中强)	1380—1370 (中)			偶数链的 δ_s 波数比奇数的低 ~10 厘米$^{-1}$
$(CH_3)_2CH-$				(1) 1389—1380 (中) (2) 1370—1365 (中)	(1) 1175—1165 (中) (2) 1150—1130 (可变)	850—790	δ_s 二峰强度相等，相距 ~15 厘米$^{-1}$. 当 CH_3 链增长，距离加大
$(CH_3)_2C\langle$				(1) 1391—1381 (中) (2) 1386—1366 (中)	(1) 1221—1206 (弱) (2) 1195—1185 (中)		δ_s 二峰强度比为 1: 1.25
$(CH_3)_3C-$				(1) 1395—1385 (中) (2) 1370—1365 (中强)	(1) 1253—1235 (中) (2) 1208—1163 (中)	930—925 和 415	δ_s 二峰强度比为 1:2，相距 ~30 厘米$^{-1}$
$(CH_3)_2CH-O-$ $(CH_3)_3C-O-$	2978—2973			~1390(中) (双峰)	(1) 1200—1155 (ν_{c-o}) (2) 1040—1000 (ν_{c-c})	(1) 928—820 (2) 770—720	
$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	(1) 2977 (2) 2936	2883		1380			在 $CD_3CH_2\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-C$ 中三峰消失
CH_3-Ar	2930—2920 (中)	2870—2860 (中)	1435	1380	1042		
$CH_3C{=}CH-$	~2962	~2872 (双峰)			1000—980		
$CH_3\rangle C{=}C\langle$	~2962	~2872			1155		

CH_3O-R	2992—2955 (强)	(1) 2897—2867 (强) (2) 2832—2810 (中)	1470—1440		1180		ν_s 第二峰为主要特征峰，因 ν_{as} 峰相距 100 多厘米$^{-1}$
CH_3O-Ar	~2950 (三个峰)	2850 (尖)	1450—1438		1270—1230 (强) (ν_{as} =C—O—C)	1040—1020 (中) (ν_s =C—O—C)	
$CH_3N\langle$	~2968	2820—2760 (中强)		1440—1390	~1127		ν_s 为主要特征，氮上甲基增多，则呈双峰，氮上连芳香基则波数升高
$CH_3N\langle C(=O)-$		2820—2760	1500—1450 (强)	1420—1405 (强)			
$CH_3C(=O)-O-R$	~3008	3000—2900 (弱)	1460—1400 (中强)	1370—1350 (强)			δ_s 为全谱中强峰，R 如是不饱和键，易分叉为多重峰
$CH_3-C(=O)-C$ $CH_3O-C(=O)-R$	3025—2998	2959—2950 (中)	1460—1400 (中)	1370—1350 (中，尖)	1248—1187 (强)	790—760 (中)	
CH_3X	3066—3006	2972—2965	1471—1440		1275—1255	1196—952	ν_s 强度仅有 CH_3-C 的1/4
CH_3S-R $CH_3-S-S-R$	2992—2955 (中)	2897—2867 (中)	1440—1415 (中)	1330—1290 (弱) 1323(CH_3SCH_3)	~1060 ~957		
$CH_3-Si\langle$			1429—1389 (弱)	1280—1255 (强)			
$CH_3-P\langle$				1330—1280			
CH_3-B			1460—1405	1320—1280			
$(CH_3O)_2BH$			1493 (升高较多)				
CH_3NO_2				1397			
$CH_3N=C=O$				1377			
$CH_3-C\equiv CH$				1379			

7-2-5 CH_3Y (Y= $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, CN 和 X)

连在极性基团上的甲基如 CH_3X, CH_3CN 和 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 等在第 I 区内的伸缩振动波数有所升高,但对强度的影响更大: I 区峰降低 4 倍, II_A 区峰增强 13 倍.

烷烃类 II 区的峰均是 ~1460 厘米$^{-1}$ 峰,比 1380 厘米$^{-1}$ 峰强. 当后一峰成为全谱中的强峰,并且比 1460 厘米$^{-1}$ 强的情况下,应考虑乙酰氧基的可能性,因为连在羰基碳上的甲基, δ_s 峰移向低频,吸收增强. 如果是连在双键上的乙酰氧基 ($=C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$) 则容易分叉为多个峰.

甲基酮($CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C$)和甲氧羰基($CH_3O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$)中的甲基不对称和对称弯曲振动峰均比正常甲基的波数低,位于 1460—1400 和 1370—1350 厘米$^{-1}$,后者为一中等强度的尖峰.

各种甲基在各区的吸收峰位置列于表 7-1.

7-3 亚甲基特征峰

7-3-1 亚甲基 ($-CH_2-$)

$-CH_2-$ 的不对称伸缩振动峰 (ν_{as}) 在 I 区的 2926±10 厘米$^{-1}$. 对称伸缩振动峰 (ν_s) 在 2853±10 厘米$^{-1}$,位置比较恒定. 不仅限于饱和烃,像苯甲醇 (ϕCH_2OH) 和二苯甲烷 ($\phi-CH_2-\phi$) 中的 CH_2 也在此位置. 连在双键上的亚甲基位置也不变, 仅是低频峰发生裂分而已. 2926 厘米$^{-1}$ 峰的强度随分子中 CH_2 数目增多而加强.

相的变动将产生一些影响,液相和溶液中的波数高于固相. 例如:

	$C_{12}H_{26}$		$C_{22}H_{46}$	
	液体	固体	CCl_4 液	固体
ν_{as}	2924	2918	2927	2916
ν_s	2852	2847	2854	2849

第 II 区内的弯曲振动峰在 ~1460 厘米$^{-1}$. 固体石蜡中此峰向低频移动,并有裂分现象. 液相中波数升高 10 厘米$^{-1}$ 以上, 变为单峰. 甾体或三萜可根据 II 区峰的精确位置区分环内和边链上的亚甲基. 凡是在 1456—1448 厘米$^{-1}$ 间有峰为环内 CH_2. 若移至 1468—1466 厘米$^{-1}$ 稍高波数处为边链上 CH_2 峰,表示分子含有边链.

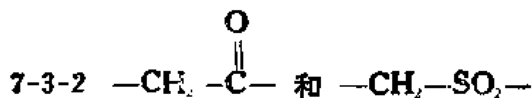
凡是 $-(CH_2)_n-$ 基中 $n \geq 4$, 在 750—720 厘米$^{-1}$ 有一个中等强度吸收峰. 大多数固定在 720 厘米$^{-1}$ 处. 若 n 小于 4, 该处峰消失, 而向高频移动. 如 $CH_3(CH_2)_2-$ 移至 ~734 厘米$^{-1}$; CH_3CH_2- 移至 790—770 厘米$^{-1}$.

在直链的醇类化合物中,相邻的 CH_2 基在 4 个以上时,同样在该区出现吸收峰.

聚乙烯 $\cdots(CH_2-CH_2)_n\cdots$ 在 732 和 721 厘米$^{-1}$.

此区 $-CH_2-$的特征峰具有对相较为敏感的特性.结晶性物质在固相中裂为双峰.转

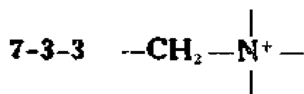
入液态和溶液后变为单峰。若是该处峰不是$(CH_2)_n$的骨架振动，而是来源于其它基团，就没有上述变化。



羰基和磺酰基等相连的活泼亚甲基的波数和强度变化很突出，通常第Ⅰ区内的振动峰强度降低，而II_A区的峰丰度大大的提高。如 $CH_3—C(=O)—CH_2—$ 中CH_2的吸收峰ν_{as} 2955 厘米$^{-1}$和ν_s 2902 厘米$^{-1}$，前峰弱到几乎不见。

Ⅱ区 1465 和 1380 厘米$^{-1}$之间，靠近 1410 厘米$^{-1}$处出现的峰，比一般烷烃的强很多。小环内的 $—CH_2—C(=O)—$ 波数高于开链的，在 1475—1425 厘米$^{-1}$出现多个吸收峰。

α-碳为亚甲基的羧酸，$—CH_2—C(=O)—OH$，在 1420 厘米$^{-1}$有一强特征峰，系CH_2的不对称弯曲振动。此峰同 1410 厘米$^{-1}$峰不是同一来源，后者是羧酸二聚体中 COOH 的δ_{OH}特征峰之一。二者仅差几个波数，在不同化合物中很难确定其归属。同一化合物可通过氘化的手段识别之，参看饱和脂肪酸。



季铵相连的CH_2在 1410 厘米$^{-1}$附近有峰。当测试样品是胺类化合物，成盐后在 1460—1380 厘米$^{-1}$间出现新的吸收峰就可以确定样品中含有 $—CH_2N\langle$ 官能团。



与烯键和炔键相连的$—CH_2—$在第Ⅰ区的峰位于 2936—2916 厘米$^{-1}$，Ⅱ区则在 1455—1430 厘米$^{-1}$。连在双键和芳环上的亚甲基Ⅱ区低频峰裂成双峰。二侧有双键的亚甲基（$—C=C—CH_2—C=C—$）在低频移动。

亚甲二氧基（$—O—CH_2—O—$）详见第十四章。

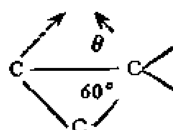
7-3-5 环烃中的亚甲基

环烃分子中的CH_2吸收峰位置与环的张力关系密切。大于五元的环，C—H 伸缩振动峰同直链烃一样。只有当环变小时，CH_2波数才升高，强度下降。三元环键角为 60°，与四价碳的键角（109.5°）差得较多，角张力大，所以三元环氧容易开环，有利于解除环的张力。正常的四价碳键是由一个"s"轨和三个"p"轨杂化为sp^3，每个键"s"成份占 25%，但环丙烷碳的四个键是不等价的。环内二个键键角为 60°，与二个"p"轨的夹角接近。可以想像到环内键必须减少"s"轨的成分，多占用p轨才能缓解角张力，因此环外键占 33%"s"成分，接近于sp^2杂化。环内键占 17%"s"，为sp^5杂化。三元环键的电子密度不是二

表 7-2　不同环境的亚甲基吸收峰位置及强度表(厘米$^{-1}$)

类　型	I 区		II 区		III, IV 区	说　明
	ν_{as} CH$_2$	ν_sCH$_2$	δ_{as}CH$_2$	δ_s CH$_2$	骨　架	
R—CH$_2$—R	2936—2916 (强)	2863—2843 (较 ν_{as} 弱)	1475—1450 (中)		750—720 (中) —(CH$_2$)$_n$—, $n \geq 4$	ν_{as} 峰强度与样品分子中 CH$_2$ 数目成正比
R—CH$_2$—CH═CH$_2$	2936—2916 (强)	同上	1455—1430 (中)			芳环亚甲基 δ 峰裂成双峰
R—CH$_2$—C≡CH						
R—CH$_2$—C≡C—			1335—1325			
—CH$_2$—C(═O)—R	2955 (弱)	2902	1465—1380			直链酮
—CH$_2$—C≡N	3000—2900 (中)		1475—1425			小环酮，δ_{as} 呈多重峰
—CH$_2$—NO$_2$						
—CH$_2$—C(═O)—OH		同上	1420			羧酸二聚体 1410 另有特征峰
—CH$_2$—OR	2960—2922 (强)	2878—2760 (强)	1470—1435 (中)	(直链)	742—734 (中)	[—(CH$_2$)$_4$—O— 以上]
—OH			1500—1470 (中)	(小环)		
—NH$_2$						
—NHR		2820—2760	1475—1445 (强)			
—NR$_2$						
—CH$_2$—N$^+$(—)—			1460—1380 未成盐前无此峰			
R—CH$_2$—SH	2948—2922 (强)	2878—2846 (稍弱)	1440—1415 (中)		1270—1230 (强)	
—S—						
—S—S—						
—SO$_2$—			1440—1400 (特强)			
—CH$_2$—X	3000—2950 (弱)		1460—1430 (中)		1300—1170 (强)	
—CH$_2$—Si			~1410		1250—1200 (CH$_2$wag)	
—CH$_2$—P<			1445—1405			

$-CH\langle^{O-CH_3}_{O-CH_3}$		~2825 (中)			1200—1040 (有 4—5 个峰)
	3014	2933			
CH_3	3058—3029 (弱)	3004—2990	1500—1470 (中,多个峰)		(1) 1250 (2) 910 (3) 830
CH_2	3080—3040 (中)	3033—2985			1050—1000 1020(中) ~860(中)
Br, CH_2	3077	2985			
	3060—3040				1021—1000 866
R, CH_2	2999—2977	2924—2875			(1) 920—910 (弱) (2) 903 } R=Br
CH_2	3000 2959—2952	2866—2853	1445		(1) 930 (数个峰) (2) 890
R, CH_2	~2927	~2854	~1450		
R=Br	2924	2841			(1) 1055—1000 (2) 1005—952



核连线间对称圆锥体，而是向外伸出 θ 角（21°）的弯键、四元环 θ 角为 7°，此类键为弯曲键或称香蕉键（banana bond），介于 σ 和 π 键之间，有双键性质．多占用"s"轨的环外键键长变短，因此伸缩振动波数升高，强度下降，凡是五元以下的小环的 CH_2 在第 1 区内的伸缩振动峰波数均高过 3000 厘米$^{-1}$．因此只要化合物中没有不饱和因素，可据此确定其为饱和环烃．例如三萜甾体等化合物中如有环丙桥的结构，将在 3060—3040 厘米$^{-1}$ 出现有张力的 CH_2 振动峰．

兹将各种类型的亚甲基的吸收峰列于表 7-2.

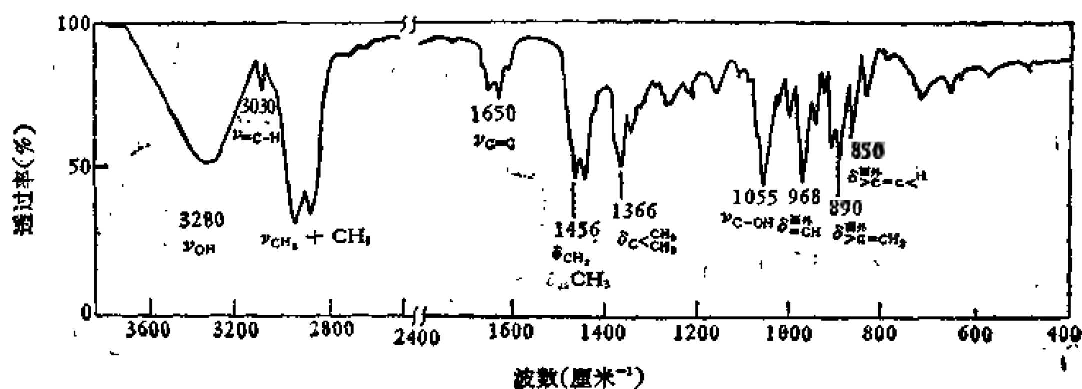
第八章 烯　　烃

8-1 概　　述

由于天然化合物结构十分复杂，双键所处环境差异很大，因此它的吸收峰位置及相对强度均将随化学键的改变而产生明显的变动，但就一般情况而言，范围大体如下：

C＝C 伸缩振动峰（$\nu_{C=C}$）	1680—1600 厘米$^{-1}$
C＝N 伸缩振动峰（$\nu_{C=N}$）	1690—1590 厘米$^{-1}$
—N＝N—伸缩振动峰（$\nu_{N=N}$）（脂肪族）	1631—1613 厘米$^{-1}$
（芳香族）	～1450 厘米$^{-1}$

烯烃化合物的红外光谱以维生素 D_2（图 8-1）为代表，可以看出分子中烷基部份的特征峰同第七章烷烃所述一样．它们主要不同之处在于烯烃化合物有碳-碳双键伸缩振动



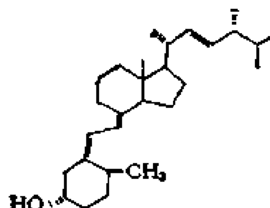


图 8-1　维生素 D_2，KBr 片

峰，通常较尖锐，而强度变化颇大．此外还有＝CH 的面内、面外弯曲振动峰（δ＝CH），及其尖而弱的伸缩振动峰（$\nu_{=C-H}$）．当双键碳上氢在分子中占的比例大时，该峰就强，反之就极弱．δ＝CH 特征峰的强弱同上，凡是小分子的烯，该峰较强，大分子就弱．今将这些峰的范围及相对强度列于表 8-1．

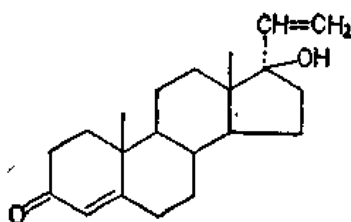
1. ＝C—H 伸缩振动峰（$\nu_{=C-H}$）

凡是未全部取代的双键在 3000 厘米$^{-1}$ 以上波数区应有＝C—H 键的伸缩振动吸收峰．饱和碳氢化合物的 C—H 键伸缩振动在 2962—2853 厘米$^{-1}$ 区．3000 厘米$^{-1}$ 处有一

表 8-1 烯烃化合物特征峰范围及相对强度(厘米$^{-1}$)

振动方式	(1) $\nu_{=CH}$	(2) $\nu_{C=C}$	(3) $\delta_{=CH}$	
			面内	面外
波数范围	3095—3010	1680—1600	1420—1290	995—590
相对强度	中—弱	强—弱	中—弱	强—中

条深沟将饱和C—H和不饱和 =C—H 的峰分开。因此采用高分辨的氟化锂、氟化钙棱镜或光栅测试，凡在 3000 厘米$^{-1}$ 以上有吸收峰者，结合碳碳双键特征峰可确定其为不饱和化合物。以甾体为例，凡是最大波数峰在 2970 厘米$^{-1}$ 以下者为饱和甾体。分子内含有



双键的甾体如乙烯睾丸甾酮 $\nu_{as=CH}$ 在 3085 厘米$^{-1}$。但此区峰易与下列不饱和碳氢吸收峰混淆。

(1) 芳香环的=C—H常在 3030 厘米$^{-1}$。由于它同时在 1600—1450 厘米$^{-1}$ 区内有数个较强的骨架振动峰，因此区别它们还是比较容易。

(2) 炔类化合物中的≡C—H伸缩振动峰虽也在 3000 厘米$^{-1}$ 以上，但比烯氢=C—H的波数更高一些，往往超过 3300 厘米$^{-1}$。如含炔基的甾体在 3310 厘米$^{-1}$ 处出现一个弱的尖峰。加之在 2260—2100 厘米$^{-1}$ 区有C≡C键的特征峰。此区其它干扰较少，因此还是可以区分的。

(3) 环张力大的小环饱和烃，如环丙烷类的C—H振动峰在 3080—3040 厘米$^{-1}$。

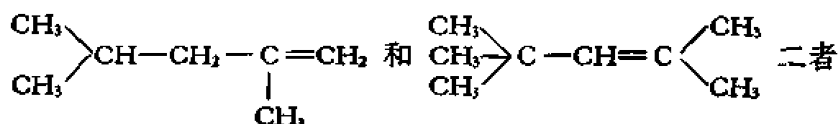
(4) 多个卤素取代在同一碳上的氢。如氯仿、溴仿等分子中的饱和C—H键，以及环氧碳上的氢也都在 3000 厘米$^{-1}$ 以上高频区出现吸收峰。

(5) 另外如 $N=CH_2$ 等含其它类型双键碳上的氢吸收峰在 3098 厘米$^{-1}$，较难区分。

就烯类的=C—H伸缩振动峰而言，不仅在判断化合物是否属于烯类方面很重要，而且在鉴别取代类型上也有极大的用处。

单取代烯碳氢链伸缩振动峰有二个，分别来自 $\nu_{=CH_2}$ 和 $\nu_{=C-H}$。双取代烯则随取代类型的不同，具有 $\nu_{=CH_2}$ $\left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=CH_2\right)$ 或 $\nu_{=CH(RCH=CHR')}$ 一种峰。凡是对称程度比较高的烯 $\nu_{=CH}$ 峰的波数 (3040 厘米$^{-1}$) 低于不对称的 $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=CH_2$ (3079 厘米$^{-1}$)。详见表 8-2。

由于它们的专属性较强，可用于不同类型的烯的定量。例如应用 3090 厘米$^{-1}$ 附近 $=CH_2$ 特征峰的强度对



二者

混合物的定量分析 [(*Anal. Chem.*, 20,812 (1948)].

表8-2 不同取代类型烯的$=C-H$伸缩和弯曲振动峰位置(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{=CH_2}$	$\nu_{=CH}$	面外弯曲振动	
			$\delta_{=CH}$	$\delta_{=CH_2}$
$RCH=CH_2$	3095—3075	3040—3010	995—985 (中)	915—905 (强)
$R_2C=CH_2$	3095—3075 (多数在3079)	—	—	895—885 (强)
$RHC=CHR$ (顺式, R与R同侧)	—	3040—3010	736—675 (中)	—
$RHC=CHR$ (反式)	—	3040—3010	980—960 (强)	—
$R_2C=CHR$	—	3040—3010 (多数在3019)	850—790 (中)	—

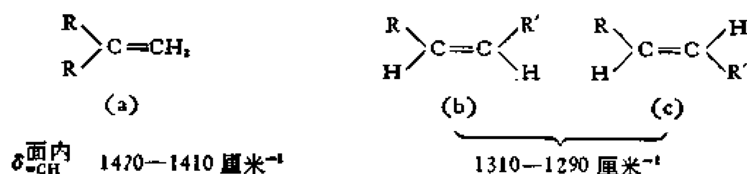
2. $=C-H$ 弯曲振动峰($\delta_{=C-H}$)

有面内和面外二种. $=CH$面内弯曲振动是指双键碳上连氢原子的键在双键平面内作弯曲振动. 峰出现的范围在1420—1290厘米$^{-1}$区, 强度较弱, 而且饱和碳碳单键和碳氢单键的弯曲振动峰也都在此区内, 故其实际应用价值有限.

但是末端亚甲烯基 $>C=CH_2$ 是例外, 因为末端双键偶极矩变化大, 吸收强度比 $>C=C<^{H}$ 类的峰强.

单取代烯的弯曲振动峰有二个, 分别由 $=CH_2$ 和 $=CH$ 产生.

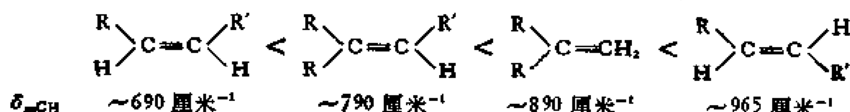
双取代烯有a, b, c三种不同类型, 它们都只有一种峰. 唯a类吸收峰波数比后二类高.



$=C-H$ 面外弯曲振动是指碳氢键在双键平面外的振动, 吸收发生在1000—675厘米$^{-1}$. 峰较强, 与周围结构关系不密切, 具有高度特征性, 用作烯的定性和定量.

单取代烯($RCH=CH_2$)面外弯曲振动同面内弯曲振动一样有二个峰: $\delta_{=CH_2}$峰比$\delta=CH$峰强(图8-2).

双取代和三取代的烯只有一个峰, 波数大小如下:



如果双键碳上连的不是烷基, 而是电负性原子或极性基团, 面外弯曲振动峰向低波数

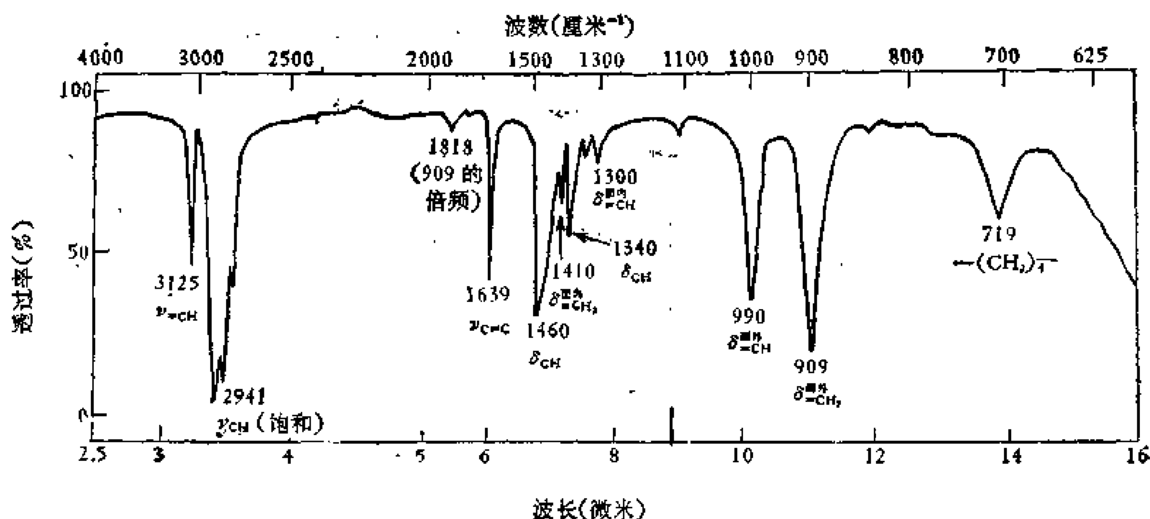


图8-2 癸烯-1, $CH_3(CH_2)_7CH=CH_2$, 纯液

移:

$\delta_{=CH_2}$ (厘米⁻¹)		$\delta_{=CH_2}$ (厘米⁻¹)	
$RCH=CH_2$	~910	$R_2C=CH_2$	~890
$ROCH=CH_2$	~813	$(R-O)(R)C=CH_2$	795
		$(R-O)_2C=CH_2$	711

综上所述,在区别取代类型上可以根据碳氢的伸缩振动峰和弯曲振动峰的位置、数目及相对强度一起考虑.

3. C＝C伸缩振动峰 ($\nu_{C=C}$)

烯类分子中的孤立双键伸缩振动峰 ($\nu_{C=C}$) 在 1680—1620 厘米⁻¹ 区. 烯烃多数在 1650 厘米⁻¹ 附近,是一个弱的吸收峰.

影响双键伸缩振动峰位置和强度的因素,在开链烯中主要是双键的取代类型,即双键的对称程度、取代基的质量、电性和共轭等,均能引起双键上电荷分布的变动,反映到键的刚度上,致使频率发生变动. 如共轭烯中 π 电子云离域, 键力常数变小, 因此吸收峰向低波数移动,同时出现偶合现象. 就同一类的取代基而言,当双键碳上取代基增多后, $\nu_{C=C}$ 波数跟着增大,如 $(H)(R)C=C(H)(H)$ $\nu_{C=C}$ 在 1643 厘米⁻¹, 而 $(R_1)(R_2)C=C(H)(R_3)$ 升至 1670 厘米⁻¹. 吸收强度则因对称性而降低. 如四取代烯红外光谱中见不到双键峰 (拉曼光谱在 1690—1680 厘米⁻¹). 今将不同取代类型的小分子烯烃的碳-碳双键伸缩振动峰 ($\nu_{C=C}$) 数据列于表 8-3, 误差范围 ±10 厘米⁻¹, 不适合连有极性基团和原子的双键.

影响双键吸收峰位置的因素有如下数种:

(1) 对称性

由于分子吸收红外光必须要有偶极矩的改变, 因此双键的伸缩振动峰的相对强度视

表 8-3　不同取代型烯烃的 $\nu_{C=C}$ 位置（厘米$^{-1}$）

类　型	H(R)C=CH$_2$	R$_2$C=CH$_2$	顺式 HRC=CRH	反式 HRC=CRH	R$_2$C=CRH	R$_2$C=CR$_2$
$\nu_{C=C}$	~1643	~1653	~1657	~1673	~1670	~1680
相对强度	强	强	中	弱	中-弱	极弱或不见

取代类型不同而有很大出入。凡是末端亚甲烯基的双键偶极矩变化大于其它类型的双键，故其吸收峰最强。双键二侧的对称性越强，吸收强度越弱。完全对称的烯，根本见不到双键的吸收峰。今以下列诸化合物为例，四氯乙烯分子高度对称，$\nu_{C=C}$ 强度为 0，随着对称程度的降低，$\nu_{C=C}$ 峰也相应地增强。

	$\nu_{C=C}$ 峰相对强度比
$Cl_2C=CCl_2$	0
$(CH_3)(t\text{-}Bu)C=C(CH_3)_2$	0.14
$H(t\text{-}Bu)C=C(CH_3)_2$	0.35
$(CH_3)(t\text{-}Bu)C=CH_2$	1

在顺、反式双取代烯中，反式异构体的对称性大于顺式异构体，因此双键吸收峰相对强度要比顺式的弱，但波数却比顺式的大。因此只要同时测定顺、反异构体的红外光谱，通过双键峰位置及强度的对比，大体上可以将二者区分，由于波数差异较小，单独测定的数据是难于判别的。例如：

		$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)		$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)
顺式	$(Cl)(CH_3)C=C(Cl)(H)$	1614 (强)，	$(Cl)(CH_3)C=C(Cl)(D)$	1605 (强)
反式	$(CH_3)(Cl)C=C(Cl)(H)$	1615 (弱)，	$(CH_3)(Cl)C=C(Cl)(D)$	1606 (弱)

（2）取代基的电性开链烯双键碳上连有氮、氧或卤素(氟例外)等杂原子时，双键上的 π 电子不定域，因而趋于单键，振动波数下降，而相对强度显著的加强。

表 8-4　X—CH=CH$_2$ 分子中双键伸缩振动波数(误差范围 ±10 厘米$^{-1}$)

X	$\nu_{C=C}$	X	$\nu_{C=C}$	X	$\nu_{C=C}$	X	$\nu_{C=C}$
C	1645	N	1625	O	1615	F	1650
Si	1595	P	1595	S	1585	Cl	1610
						Br	1605
Ge	1594	As	—	Se	—	I	1593

从表 8-4 可见电负性原子总的趋势是使双键的波数（以 $\nu_{C=C}$ 1645 厘米$^{-1}$ 为准）下降（F 原子例外）。同周期的元素电负性越大，波数下降越多，如氧比氮降得多。同族元素恰好相反，如氧比硫降得少，因为硫的外层电子多，中介效应胜过诱导效应。

氟原子例外的原因是当它连在双键碳上后，键长缩短，因此C＝C伸缩振动波数大为升高. 氟取代越多，升高幅度越大，全氟取代的烯高出约100厘米$^{-1}$. 如果氟不是直接与双键碳相连者影响很小.

	$CH_2{=}CH_2$	$CHF{=}CH_2$	$CF_2{=}CH_2$	$CF_2{=}CHF$	$F_3CCF_2CF{=}CH_2$
$\nu_{C=C}$	1623(拉曼)	1650	1730	1780	1792

同碳上电负性原子增多时，波数反而不降或回升，如二甲氧基乙烯的双键峰波数反而比乙烯高.

	$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)		$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)
$CH_2{=}CHOCH_3$	1618	$CH_2{=}CHCl$	1610
$CH_2{=}CH_2$	1623(拉曼)	$CH_2{=}CCl_2$	1620
$CH_2{=}C(OCH_3)_2$	1639		

(3) 取代基质量效应

质量效应最显而易见的例子是双键上的氢被氘置换后，$\nu_{C=C}$下降10—20厘米$^{-1}$. 例如:

	$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)	$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)
$C_2H_5(H)C{=}C(H)C_2H_5$	1658	
$C_2H_5(H)C{=}C(D)C_2H_5$	1643	−15
$C_2H_5(D)C{=}C(D)C_2H_5$	1634	−2×12

烯类的键角为120°. 当双键碳上烷基取代后，空间位阻加大，键角变大，因此伸缩振动波数上升，上升幅度除与取代基体积有关外，并与取代基数目成正比. 如三取代双键$\nu_{C=C}$高于双取代的，后者又高于单取代的. 例如:

		$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)	$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)
	$CH_2{=}CH_2$	1623 (拉曼)	
单取代烯	$CH_3CH{=}CH_2$	1648 (中)	+25
双取代烯	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	1661 (中)	+38
	$CH_3CH{=}CH-CH_3$, 顺式	1661 (中)	+38
	反式	1676 (弱)	+53
三取代烯	$CH_3CH{=}C(CH_3)_2$	1681 (弱)	+58
又如	$CH_3SCH{=}CH_2$	1586	
	$CH_3SCH{=}C(CH_3)_2$	1605	+19

(4) 共轭效应

共轭双键$\nu_{C=C}$波数下降约30厘米$^{-1}$，详见后面共轭烯部分.

双键同羰基共轭后，$\nu_{C=C}$波数也降低. 如α,β不饱和酮$\nu_{C=C}$在1647—1600厘米$^{-1}$. 此类化合物有*S*-顺式和*S*-反式二种旋转异构体. 在*S*-顺式异构体中，$\nu_{C=O}$和$\nu_{C=C}$二个吸收峰之间的距离超过60厘米$^{-1}$，低波数的双键峰较强. 而*S*-反式异构体二个峰的距离

小于 60 厘米$^{-1}$，双键峰变弱，二者相对强度差别较明显．有关它们的羰基和双键吸收峰数据详见相应的羰基章节．

下面我们将就开链烯、环烯等分类予以讨论．

8-2 开 链 烯

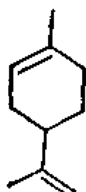
在红外光谱中确定测试样品是否属于烯类化合物主要是看双键的伸缩振动吸收峰($\nu_{C=C}$)．并兼以双键碳上氢的伸缩振动峰($\nu_{=CH}$)．

确定其为烯类后，接着就要考虑双键的取代类型．在某种意义上讲，红外光谱在这方面能起的作用还是相当令人满意的，因为它简便迅速和有一定的可靠性．

今将烯烃化合物分为开链烯和环烯二大类．开链烯按其取代类型的不同，分成亚甲烯类(包括单取代乙烯和不对称双取代乙烯)、双取代烯(顺、反二种异构体)、三取代和四取代烯四种分别阐述于下．

8-2-1 亚甲烯 ($RCH{=}CH_2$ 和 $R_2C{=}CH_2$ 的区别)

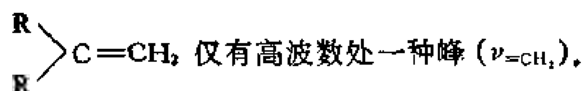
亚甲烯有二种，一种是单取代乙烯 $RCH{=}CH_2$．另一种是不对称双取代 $R_2C{=}CH_2$．分子中的末端亚甲烯基，由于它处于分子末端，偶极矩变化较大，故双键的伸缩振动峰强度比之处于分子中央的双键吸收峰如 $RCH{=}CHR'$ 或 $R_2C{=}CHR$ 等要强得多．而且振动所需能量较小吸收峰的波数比其它双键稍低．例如柠烯分子中有三取代环烯和双取代亚甲烯二种双键，前者在 ~1670 厘米$^{-1}$ 是一个弱的吸收，后者在 ~1640 厘米为一强峰．



柠烯

不仅吸收峰的位置不同，而且各种振动的吸收峰数目也不一样．单取代亚甲烯，$RCH{=}CH_2$，分子中有$=CH$和$=CH_2$二种不饱和基团，因此有 $\nu_{=CH}$和 $\nu_{=CH_2}$二种伸缩振动峰和 $\delta_{=CH}$ 与 $\delta_{=CH_2}$ 面内、面外共四种弯曲振动．而双取代亚甲烯，$R_2C{=}CH_2$ 分子中仅有 $=CH_2$ 基，因此只有一种伸缩振动峰($\nu_{=CH_2}$)和二个弯曲振动峰．

$RCH{=}CH_2$ 的二个碳氢伸缩振动峰分别出现在 3095—3075 厘米$^{-1}$ ($\nu_{=CH_2}$) 和 3040—3010 厘米$^{-1}$ ($\nu_{=CH}$)．



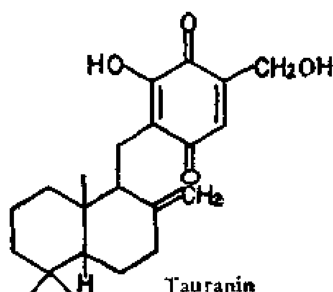
$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\rangle C{=}CH_2$ 仅有高波数处一种峰 ($\nu_{=CH_2}$)。

面内弯曲振动也是这样。RCH═CH₂ 照样有二个特征峰，1420—1405 厘米$^{-1}$ ($\delta_{=CH_2}$) 和 1300—1290 厘米$^{-1}$ ($\delta_{=CH}$)，前一峰强，后一峰弱。

$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\rangle C{=}CH_2$ 仅在 1420—1410 厘米$^{-1}$ 区有一个吸收峰。此区峰是确定末端亚甲基的依据之一。因为其它取代型的烯无此峰。

但在区分 $RCH{=}CH_2$ 和 $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\rangle C{=}CH_2$ 时最重要的是 1000—880 厘米$^{-1}$ 区内的面外弯曲振动峰，不仅峰的数目不同，而且位置出入较明显。单取代亚甲烯有二个：一个系 $\delta_{=CH}$ ~990 厘米$^{-1}$，也有人提出是 $\begin{matrix}\\H\end{matrix}\!\!\diagup C{=}C\diagup\!\!\begin{matrix}H\\ \end{matrix}$ 的面外扭曲振动。第二个在 910 厘米$^{-1}$ 附近，为 $=C\langle\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ 面外摇摆振动，有足够强度和独立性，可用于定量分析。它的倍频在 1856—1800 厘米$^{-1}$ (中等强度)，可用于验证 $\delta_{=CH_2}$ 峰位置。

双取代亚甲烯，$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\rangle C{=}CH_2$ 只有一种面外摇摆振动峰，在 ~890 厘米$^{-1}$。例如 tauranin 这样大的倍半萜分子，在 899 厘米$^{-1}$ 有明显的 $=CH_2$ 特征峰。它的倍频在 1800—1750 厘米$^{-1}$，同样可以作为互相参照的依据。



Tauranin

以上所述是烷烃取代的末端亚甲烯类。连电负性原子或基团的亚甲烯化合物，双键的伸缩振动峰波数降低，强度增加。$=CH$ 和 $=CH_2$ 的面外弯曲振动峰波数也相应的降低或升高。详见下列四种化合物。

	$CH_3CH{=}CH_2$	$CH_3OCH{=}CH_2$	$CH_2{=}CHOC(=O)R$	$CH_2{=}CHC(=O)-OR$
$\nu_{C=C}$	1648 厘米$^{-1}$	1618 (双峰)厘米$^{-1}$	1639 厘米$^{-1}$	1626 厘米$^{-1}$
$\delta^{面外}_{=CH}$	986	960	950	990
$\delta^{面外}_{=CH_2}$	910	813	870	960

另外 $ROCH{=}CH_2$ 中 $\nu_{C=C}$ 呈双峰，是 C—O 键旋转异构现象产生的。当 R 基增大后，旋转受阻，变为单峰，如 $\begin{matrix}Cl\\F\\H\end{matrix}\rangle C-CH_2O-CH{=}CH_2$。

$HOCH_2OCH{=}CH_2$ 的双键呈三重峰，第三峰是 OH 基同双键 π 电子云形成氢键后产生的。也有人认为是费米共振产生的分裂。

8-2-2 双取代烯(顺式 $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}R\\H\end{matrix}$ 和反式 $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}H\\R\end{matrix}$ 的区别)

在双取代烯中除了前面已经谈过的不对称亚甲烯 $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C{=}CH_2$ 外，有顺式和反式二种异构体。它们均具有 $\nu_{=CH}$，$\nu_{C=C}$ 和 $\delta_{=CH}$ 三类特征峰。只是峰的位置和相对强度有所不同。

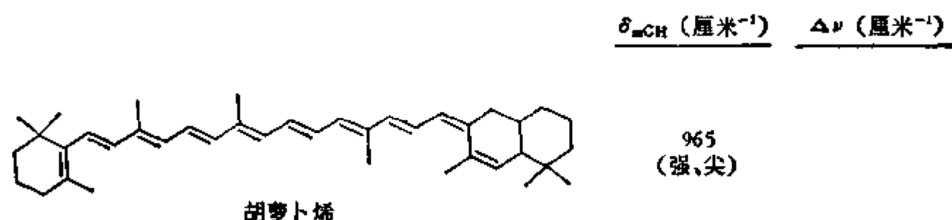
由于顺、反异构体分子中只有 =CH 基，因此在 3040—3010 厘米$^{-1}$ 处的 =C—H 伸缩振动峰二者是一致的。

双键伸缩振动峰位置顺式异构体在 ~1657 厘米$^{-1}$，比反式的 ~1673 厘米$^{-1}$ 低。前者偶极矩变化大，因此峰的相对强度要比后者强。

但是二者主要的区分是 =CH 面外弯曲振动峰：

反式双取代烯：$\delta_{=CH}^{反式}$ 在 965 厘米$^{-1}$ 附近，位置变动范围较窄。峰的强度与分子量成反比，此乃反式异构体的特点。

(1) 脂肪烯均在 967—958 厘米$^{-1}$ 之间。

	$\delta_{=CH}$ (厘米$^{-1}$)	$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)
 胡萝卜烯	965 (强、尖)	

(2) 与双键、苯环及硝基等共轭的烯位置变动很小。

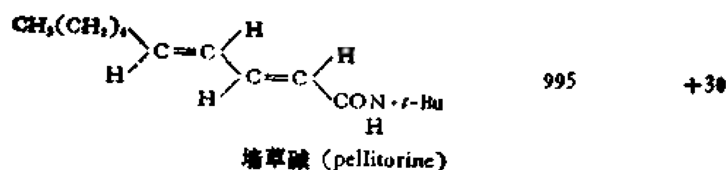
$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}H\\CH{=}CH_2\end{matrix}$	948	−17
$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}H\\\phi\end{matrix}$	959	−6
$\begin{matrix}\phi\\H\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}$	965	0

(3) 卤代烯降低波数 ~35 厘米$^{-1}$，双键二端连卤素者降低 2×35 厘米$^{-1}$。

$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$	926	−39
$\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$	892	−73

(4) 羰基烯 (C=C—COOH，C=C—CONH$_2$，C=C—CHO 等)吸收强度增加，酰胺烯波数变动稍大。

$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix}H\\COOR\end{matrix}$	968	+3



墙草碱（pellitorine）　　995　　+30

顺式双取代烯：$\delta_{=CH}^{面外}$ 低至 ~690 厘米$^{-1}$，位置的变动比反式大，加之峰的相对强度弱，因此该峰没有反式异构体的容易确认。

（1） 脂肪烯（顺式）在 690—720 厘米$^{-1}$。

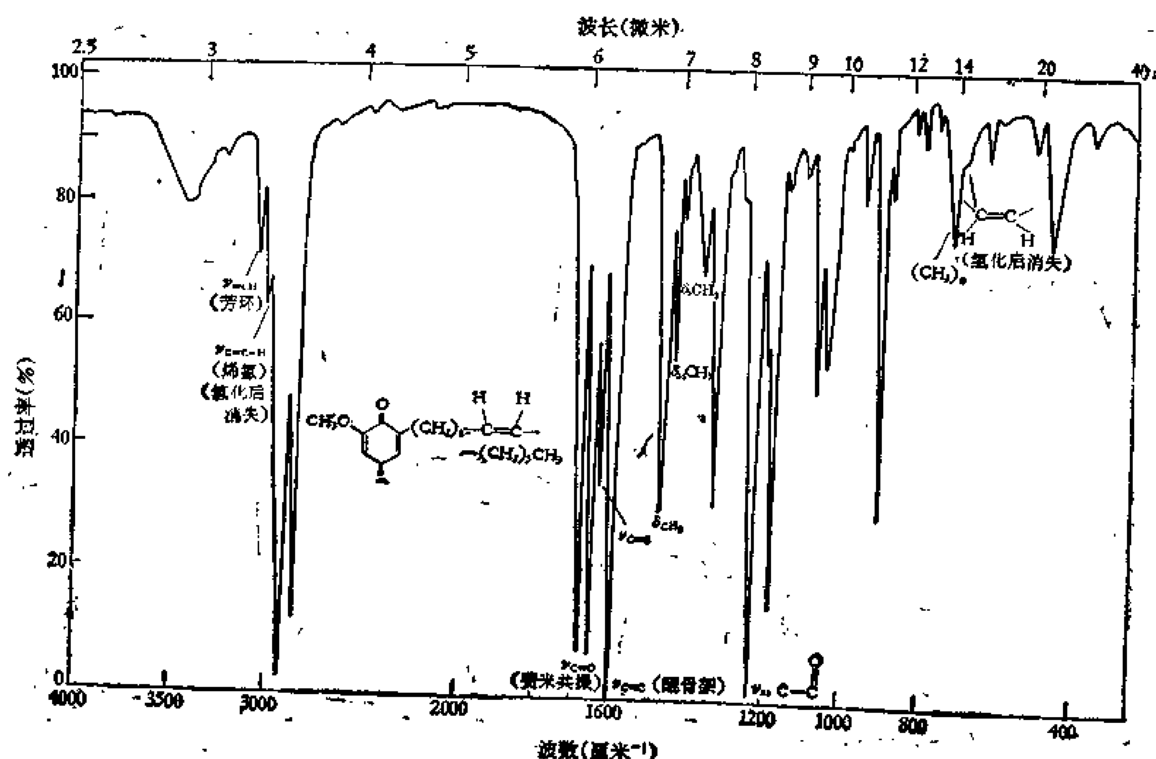
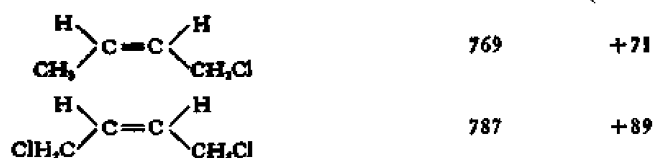


图 8-3　马兰子甲素，KBr 片

	$\delta_{=CH}$（厘米$^{-1}$）	$\Delta\nu$（厘米$^{-1}$）
$C_2H_5(H)C=C(H)CH_3$	698	
i-Pr(H)C=C(H)CH_3	719	+21
（多烯结构式）	780 （链中央顺式双键呈双峰：$\nu_{C=C}$ 996 和 955 厘米$^{-1}$）	+82
马蔺子甲素（CH_3O-醌-$(CH_2)_8$-CH=CH-$(CH_2)_5CH_3$）	690 （弱）	−8

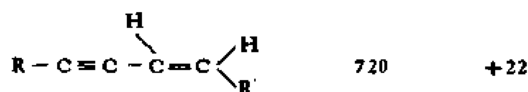
(2) α-碳上有氯原子、甲氧基或甲基等取代的烯，$\delta_{=CH}$ 的波数升高。但当该类取代基数目增多时，升高的幅度基本不变。



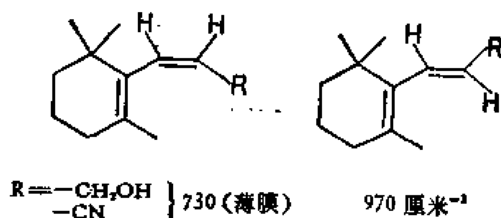
(3) 与其它双键或羰基共轭的顺式烯也向高波数移，但共轭延长对移动并无叠加性，只是提高峰的强度而已。



(4) 炔键共轭烯

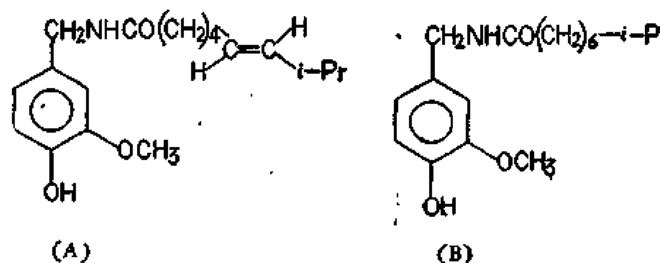


这里值得一提的是某些反式烯也在此区出现吸收峰，如 $\mathrm{(H)(HOH_2C)C{=}C(\phi)(H)}$ 和 $\mathrm{(CH_3)(H)C{=}C(H)(COCl)}$ 均在 690 厘米$^{-1}$，因此增加了鉴别顺式烯的困难。不过将同一类化合物作对比，面外弯曲振动峰既可以用作顺、反异构体的定性，也可以用于定量。如在合成紫罗兰酮类似物的工作中，曾借助于红外光谱中顺、反双键的 =CH 弯曲振动峰位置考察光化学反应中顺、反双键转化的产率。



R = —CH_2OH, —CN } 730（薄膜）　　970 厘米$^{-1}$

辣椒碱（Capsicin）是 A 和 B 的混合物。A 含有一个反式双键，B 是不含双键的饱和化合物。A 在 ~968 厘米$^{-1}$ 有一中等吸收峰，B 在此处无峰，因此可以用该峰强度测定 A



(A)　　　　(B)

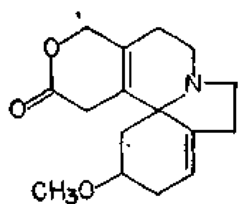
的含量 [*J. Agricul.* Jap. **32**, 720, (1960)]。含反式双键的长链脂肪酸利用 968 厘米$^{-1}$ 峰强度定量的工作是早有报道的 [*Anal. chem.* **24**, 318, (1952)]。

8-2-3 三取代烯

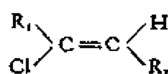
三取代烯的双键吸收峰波数高于其它烯，位于 1680—1665 厘米$^{-1}$。因为双键碳上取

代基多，加大了C—C之间的键角，使之向高频移动．加之双键的对称性较其它烯高，故峰变弱．

三取代烯分子中只有一种 =CH 基团，因此该类化合物红外光谱中的特征峰数目比之其它诸类稀少．除了上述 C=C 双键伸缩振动峰外，只有 =CH 基的伸缩振动特征（3040—3010 厘米$^{-1}$）和它的弯曲振动峰（850—790 厘米$^{-1}$），后者波数高于顺式双取代烯，而低于其它各类烯．由于双键碳上取代基多于其它各类烯，因此确切位置与取代基性质有密切的关系，即波数变动幅度很大，鉴别的可靠性小，只有同类化合物一起对比，才能作出正确的判断．例如倍半萜类分子中含三取代双键者在 840—790 厘米$^{-1}$ 区有峰．四取代双键此区无峰．不饱和甾体三取代双键的 $\delta_{=CH}$ 大多在 800 厘米$^{-1}$．骈环化合物 (A) 在 805 厘米$^{-1}$．卤素取代在双键碳上者 (B) 在 826 厘米$^{-1}$．

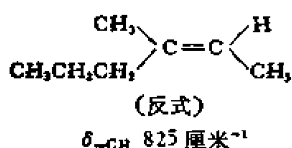


(A)



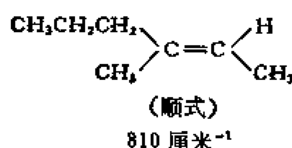
(B)

若是有 $\mathrm{CH_3}\!>\!\mathrm{C{=}CH}-$ 结构的三取代烯在 1100—980 厘米$^{-1}$ 有 $\mathrm{CH_3C{=}C}$ 伸缩振动峰．四取代的 $\mathrm{CH_3}\!>\!\mathrm{C{=}C}\!<$ 移至 1155 厘米$^{-1}$．长链烯中可利用该峰的确切位置推定双键上氢原子与长链部分的相互位置．处于反式的该峰波数较顺式的高．



（反式）

$\delta_{=CH}$ 825 厘米$^{-1}$



（顺式）

810 厘米$^{-1}$

8-2-4 四取代烯

四取代烯分子中双键碳上没有氢原子，因此有关烯的若干特征峰诸如 $\nu_{=CH}$，$\delta_{=CH}$ 等均缺．只有 $\nu_{C=C}$ 位于 1690—1670 厘米$^{-1}$ 区，由于双键对称性高，此峰极弱或见不到．除非同其它双键或羰基等共轭、或直接连氧、氮等电负性原子，吸收强度方得加强，对确定双键才有意义．

四取代烯分子中如有 $>\!\mathrm{C{=}C}\!<_{\mathrm{CH_2}-}$ 部分结构，在 1445—1430 厘米$^{-1}$ 区能见到中等强度的 δ_{CH_2} 吸收峰．

8-2-5 共轭烯

共轭烯由于扩大了 π 电子云的非定域．键力常数比孤立双键小．因此伸缩振动波数比孤立双键低 30 厘米$^{-1}$ 以上，大多数位于 1650—1600 厘米$^{-1}$．二个双键有同相和异相振动，致使双键吸收峰分裂为双峰或肩．也有人认为是倍频或旋转异构现象引起的．吸



收峰的强度比孤立双键强很多．二个双键共轭的烯，二峰强度相差较悬殊．丁二烯同相振动对红外无活性，$\nu_{C=C}$ 仅有一个峰．

反式共轭双键伸缩振动峰波数高于顺式共轭双键；$=CH$ 面外弯曲振动峰（~965 厘米$^{-1}$）向高波数移．面内弯曲振动峰向低波数移，互相靠近．

顺式共轭双键波数较低；$\delta_{=CH}$ 面外振动通常在 720 厘米$^{-1}$ 呈一簇峰．

		$\nu_{C=C}$（厘米$^{-1}$）	$\delta_{=CH}$（厘米$^{-1}$）
$CH_3CH=CH-CH=CHCOOCH_3$	（顺/顺）	(1) 1623 (2) 1587	~720（多个峰）
$CH_3CH=CH-CH=CHCOOCH_3$	（反/反）	(1) 1642 (2) 1614	~990

共轭越长，$\nu_{C=C}$ 波数越低，如多共轭烯在 1650—1580 厘米$^{-1}$ 区有多个双重峰：$\nu_{C=C}$ 1650，1625，和 1580 厘米$^{-1}$．最强的一个在 ~1650 厘米$^{-1}$，有的呈肩峰，或者在上述区内呈宽峰．共轭作用是累积的，延伸共轭体中 $\delta_{=CH}$ 弯曲振动波数高至 990—970 厘米$^{-1}$（反式双键），有的高达 1000 厘米$^{-1}$ 以上．如庚三烯 $\delta^{面外}_{=CH}$ 970 厘米$^{-1}$（反式原在 965 厘米$^{-1}$）；$\delta^{面内}_{=CH}$ 730 厘米$^{-1}$（未变动）．

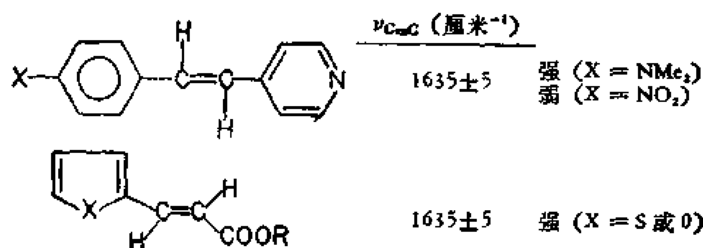
与炔键共轭的烯 $\nu_{C=C}$ 比正常双键低 20—40 厘米$^{-1}$，大多在 1620—1600 厘米$^{-1}$ 区，如 $CH_2=CH-C\equiv CH$ 的双键峰在 1600 厘米$^{-1}$．它与双键共轭烯不同之处是双键的峰不分裂．强度虽也有所升高，比起同羰基共轭的，所受影响要小得多．在下列二个化合物中，前者双键与 C=O 共轭，因此 $\nu_{C=C}$ 比 $\nu_{C\equiv C}$ 峰强．而后者刚好相反．



$CH_3C\equiv C-CH=CHCOOCH_3$ 和 $CH_3CH=CH-C\equiv C-COOCH_3$

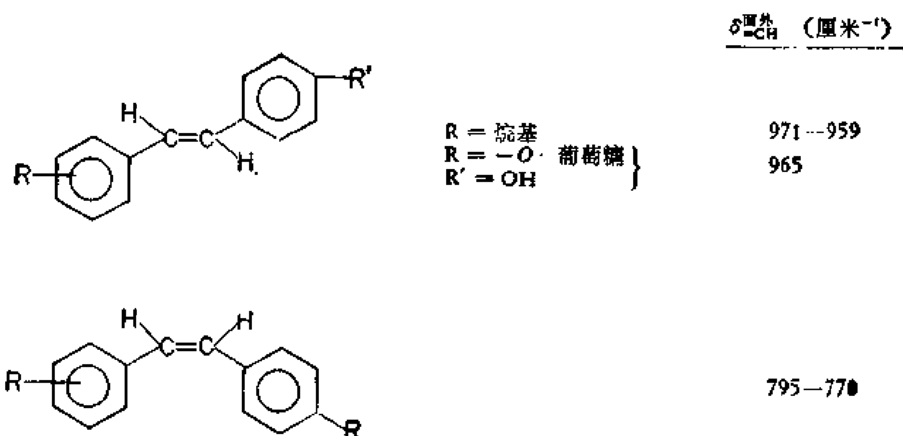
8-2-6 芳香烯

芳香烯的 $\nu_{C=C}$ 波数下降程度没有脂肪共轭烯大，因为芳环的双键性质较差．这类烯的双键峰虽大多出现在 1625 厘米$^{-1}$ 附近，但仅靠双键峰的位置是不足以肯定的，还得考虑到峰的相对强度．基于芳烯双键同芳环共轭，因此 C=C 峰同芳环骨架振动峰均明显加强．芳环邻、对位有推电子基者更甚．拉电子取代基者变弱，如：



另外在 1590—1580 厘米⁻¹ 区增加一个新的芳环骨架振动峰，这是共轭芳环的特征。

=C—H 面外弯曲振动峰，反式芳烯在 980—965 厘米⁻¹；顺式的在 795—770 厘米⁻¹。



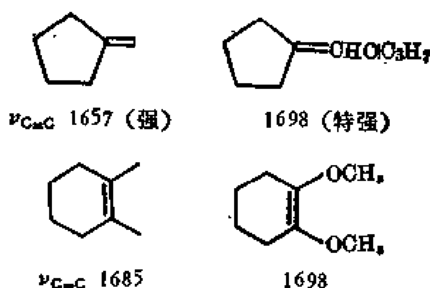
8-3 环　烯

环内烯的 $\nu_{C=C}$ 波数和强度均低于环外烯。$\nu_{=CH}$ 峰的波数也是如此。

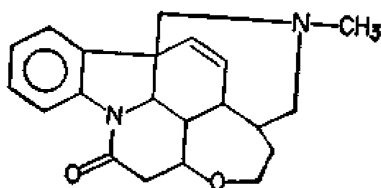
		$\nu_{C=C}$ (厘米⁻¹)	$\nu_{=CH}$ (厘米⁻¹)
环内烯	(环丁烯)	1566	3060
环外烯	(亚甲基环丁烷, =CH₂)	1678	3096

环内烯中环越小，$\nu_{C=C}$ 波数越低。而环外烯恰好相反，环越小，$\nu_{C=C}$ 波数越高（三元环例外）。

无论是环内还是环外双键，凡是连有电负性原子的化合物，$\nu_{C=C}$ 波数及强度均升高。

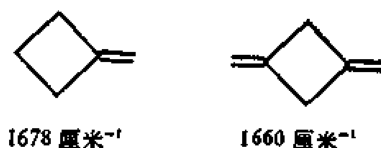


某些大的环烯存在跨环效应，使环内或环外双键的位置出现不正常。如马钱子生物



碱类中叔氮原子的孤电子跨越环的空间同另一环上的双键 π 电子云交盖，使 $\nu_{C=C}$ 波数降低至芳香骨架振动区．从该化合物的碱性降低也可证明确有跨环效应存在．

小环系中也容易出现跨环效应如四元环外的双键吸收峰在 1678 厘米$^{-1}$．当其对位增加一个双键后，虽不共轭，但是 $\nu_{C=C}$ 却下降 18 厘米$^{-1}$．这种情况在紫外光谱中有所反



映．例如 O=◇=CH_2 化合物紫外吸收与 α，β 不饱和酮相似（K 带 214 纳米，R 带 284 纳米）．

8-3-1 环内烯

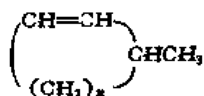
环越小，张力越大，环内双键的 C—H 伸缩振动波数升高，C＝C 双键的伸缩振动波数下降．例如环庚烯 $\nu_{=CH}$ 3002 厘米$^{-1}$，$\nu_{C=C}$ 1651 厘米$^{-1}$．而环丁烯的 $\nu_{=CH}$ 升至 3060 厘米$^{-1}$，$\nu_{C=C}$ 降到 1566 厘米$^{-1}$．表 8-5 中列有大小各环烯的双键伸缩振动波数．

表 8-5 环的张力与双键伸缩振动峰位置(厘米$^{-1}$)

环	H—C=C—H 环 $(CH_2)_n$		H—C=C—CH_3 环 $(CH_2)_n$	CH_3—C=C—CH_3 环 $(CH_2)_n$	F—C=C—F 环 F_2C—$(CH_2)_n$—CF_2
	$\nu_{C=C}$ [illegible]	$\nu_{=CH}$ 小尖峰			
三元环 1	1647	3080	1784	1890	—
四元环 2	1566	3060	1616	1685	1789
五元环 3	1611	3040	1658	1686	1754
六元环 4	1650 [illegible]	[illegible]	[illegible]		

二种作用不是对消而是相得益彰，使 $\nu_{C=C}$ 波数升得更高（1890 厘米$^{-1}$）。

双键 α-位碳上有一个甲基取代的环内烯，$\nu_{C=C}$ 为双峰：一个强峰在 1649—1566 厘



米$^{-1}$，另一个弱峰比正常峰高出 35 厘米$^{-1}$，系 C＝C 和 C—C 的偶合。分子对称性大的，后一峰消失。

氟原子取代在双键碳上后，键长缩短，使 $\nu_{C=C}$ 波数升高很多。取代的氟原子越多，升高的幅度越大。全氟取代的环烯高 ～100 厘米$^{-1}$。在小环烯中高出 ～200 厘米$^{-1}$。

	$\nu_{C=C}$（厘米$^{-1}$）	$\Delta\nu$（厘米$^{-1}$）
	1566	
	1789	+223
	1650	
	1705	+55
	1740	+90

其它如氧等电负性原子取代在环的双键碳上，也是升高波数。杂原子为环内烯成员者，也是使 $\nu_{C=C}$ 的波数升高，此点与开链烯相反。开链烯连杂原子后降低波数，增加吸收强度。双键连氧等杂原子后，扩大 π 电子的非定域，按理 $\nu_{C=C}$ 波数应下降才对，但由于杂原子是环的成员，增加了 C—O 键的刚度，$\nu_{C=C}$ 反而升高。

$\nu_{C=C}$　1650 厘米$^{-1}$　1721—1709 厘米$^{-1}$

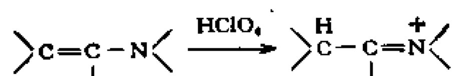
$\nu_{C=C}$　1611 厘米$^{-1}$　1621 厘米$^{-1}$　1660 厘米$^{-1}$　1689 厘米$^{-1}$　1745 厘米$^{-1}$

共轭基团则使 $\nu_{C=C}$ 降低，对比下列二个化合物：



$\nu_{C=C}$　　1635—1602 厘米$^{-1}$　1615—1547(−20——25) 厘米$^{-1}$

在 $\rangle C=C-N\langle$ 体系中，$\nu_{C=C}$ 峰在 1665—1640 厘米$^{-1}$ 区．成盐后，异构为亚胺盐，C＝C 变为 $C=\overset{+}{N}\langle$



双键波数高出 20—50 厘米$^{-1}$．若是 β,γ-不饱和胺类就无此现象，仍处于原位，这是鉴别 α,β 和 β,γ-不饱和叔胺的方便手段．

	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=\overset{+}{N}\langle}$ (厘米$^{-1}$)
	碱	$HClO_4$ 盐
N-C_2H_5	1662	1664
而 H_3C, N-CH_3	1650	1686 (H_3C, $\overset{+}{N}$-CH_3, ClO_4^-)
N-CH_2-CH=CH_2	1644	1637
而 H_3C, N-n-Bu	1639	1685 ($\delta_{=CH}$: 840—830 厘米$^{-1}$)

8-3-2 环外烯

环内烯环的张力作用于双键上．环外烯环的张力使碳-碳单键发生变形，占有较多的 p 轨成分．环外烯碳的轨道相应的就要从环碳上取得较多的 s 轨成分，键长缩短，$\nu_{C=C}$ 波数升高．故此环越小，环外双键的伸缩振动峰波数越高．与环内烯刚好相反．

	CH_2 (三元环)	CH_2 (四元环)	CH_2 (五元环)	CH_2 (六元环)
$\nu_{C=C}^{环外}$	1736 厘米$^{-1}$	1678 厘米$^{-1}$	1657 厘米$^{-1}$	1651 厘米$^{-1}$
$\nu_{=CH}^{环外烯}$		3096 厘米$^{-1}$		3077 厘米$^{-1}$

在 [环己烷-OR 亚甲基结构] $=CH_2$ 化合物中，OR 基处直立或平伏键的 $\delta_{=CH_2}$ 峰位置不同。

8-3-3 共轭环烯

环外共轭双烯同一般共轭烯一样，共轭后使 $\nu_{C=C}$ 波数下降。降低的程度取决于环的张力，张力强，降的幅度大。如五元环下降 7 厘米$^{-1}$，四元环达 50 厘米$^{-1}$ 之多。而 =CH 面外弯曲振动峰的变动甚小，同孤立双键相近。

	$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)	$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)
亚甲基环丁烷	1678	
1,2-二亚甲基环丁烷	1626	−52

	$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)	$\delta_{=CH}$ (厘米$^{-1}$)
亚甲基环戊烷	1657	890
1,2-二亚甲基环戊烷	1650 ($\Delta\nu$ − 7)	880

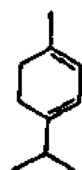
环内/环外共轭因素引起的双键伸缩振动峰波数变动的幅度逊于环的张力因素。波数分别与孤立的环内或环外双键接近。有的只出现一个双键峰，见下列化合物：

	$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$) 环外	$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$) 环内
3-亚甲基-1-甲基环丁烯 (CH_3)	1672 (孤立 1678)	1598 (孤立 1616)
3-亚甲基-1-丁基环丁烯 (C_4H_9)	1680	1600
3-亚甲基环丁烯；4,4-二甲基-3-亚甲基环丁烯	1680	不见

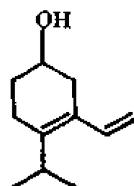
另外峰的相对强度不正常。按理环外双键有末端亚甲基型的性质，吸收峰相对强度应该增加，但此类化合物的环外双键峰反而弱。

大环共轭烯由于不存在张力，环内/环外共轭双键峰及 $\delta_{=CH}$ 峰位置均是接近正常值，如：

	$\nu_{C=C}$ (厘米$^{-1}$)	$\delta_{=CH}$ (厘米$^{-1}$)		(正常值)
4-甲基-1-异丙烯基环己烯		826	(环内)	(840~800)
		890	环外)	(~890)



(1) 1650　　833　　(环内)
(2) 1610



980　　(末端烯)　　(~990)
885　　(~910)

8-3-4　骈环和大环烯

骈环烯，由于骈环增加了环的张力，因此分子内双键伸缩振动波数变小，接近于少一个碳的单环内烯的数值。如双环-(2，2，1)-庚烯-2 中五元环内烯键吸收峰在 1586 厘

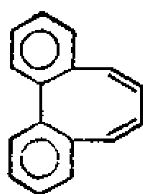


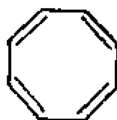
米$^{-1}$，与环丁烯的 $\nu_{C=C}$ 1566 厘米$^{-1}$ 相近。

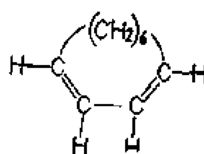
六元骈环的 $\nu_{C=C}$ 与环戊烷接近。

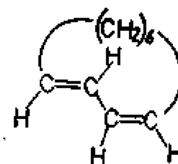
环内烯的=C—H面外弯曲振动均同顺式 $\begin{matrix}H\\ \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}H\\ \end{matrix}$ 近似，在 700 厘米$^{-1}$ 附近。由于骈环内烯不可能有反式 $\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}H\\ \end{matrix}$，所以在 1000—900 厘米$^{-1}$ 之间应无峰。

但是大环烯例外，碳键可以扭曲，因此存在多种异构体。如十元环的共轭双烯就有反式/顺式和顺式/顺式二种异构体。









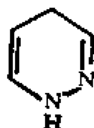
	顺式	顺式	顺式	反式/顺式
$\delta^{反式}_{=CH}$	无	无	无	926 厘米$^{-1}$
$\delta^{顺式}_{=CH}$	760 厘米$^{-1}$	700 厘米$^{-1}$	720 和 700 厘米$^{-1}$(强)	720 和 700 厘米$^{-1}$

第九章　亚胺、肟、腙和偶氮等 X=Y 型双键

9-1 概　　述

第八章讨论了碳碳双键的吸收峰．为了查阅方便，今将C=C以外的X=Y型双键归入本章．主要对象有亚胺（RCH=NH）、腙（RCH=NNH₂）、脒（$\begin{matrix}R\\RHN\end{matrix}\!\!>\!C=NH$）、亚胺酸酯（$\begin{matrix}R\\RO\end{matrix}\!\!>\!C=NH$）、吖嗪（—C=N—N=C—）、肟（RCH=NOH）、胍以及偶氮（—N=N—）等化合物．具有C=N键的一些杂环化合物也有所涉及．

C=N键伸缩振动峰大多在1690—1590厘米⁻¹，同C=C双键十分相近，如二氢邻二氮苯中C=C和C=N双键仅差40厘米⁻¹．此类峰较弱，除非连有其它取代基团，否



$\nu_{C=C}$ 1669 厘米⁻¹
$\nu_{C=N}$ 1629 厘米⁻¹

则在红外光谱中区分它们是比较困难的．加之杂环化合物中的 $\nu_{C=N}$ 与杂环的骨架弛张运动吸收峰容易混淆在一起，因此文献中报道的数据彼此有很大的出入．

由于C=N键在拉曼光谱中吸收极强，因此用拉曼光谱鉴定比红外光谱可靠．现将影响C=N峰的位置及强度的因素简述如下．

1．相的影响

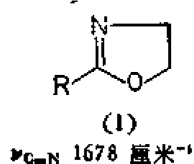
含C=N键的若干类化合物固相为凝聚态，分子彼此缔合．而在稀溶液中则是游离的．因此固相测的 $\nu_{C=N}$ 波数比溶液中的低．基于此点，C=N键同C=C有所不同，前者具有对相敏感的特点．

2．共轭的影响

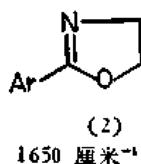
双键同C=N共轭后，$\nu_{C=N}$ 波数降低．如 RCH=NH 在1680—1660厘米⁻¹；而—C=C—C=NH 降至1660—1590厘米⁻¹．

二个C=N基共轭的特征峰在1664厘米⁻¹．

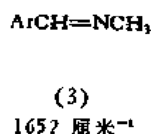
芳环同C=N共轭，$\nu_{C=N}$ 波数也是下降的．如噁唑化合物（1）和（2）相比，后者波数降低～30厘米⁻¹．在同分异构体中芳环连在氮原子上 $\nu_{C=N}$ 波数降低多于连在碳原子上，如化合物（3）和（4）．



(1) $\nu_{C=N}$ 1678 厘米⁻¹

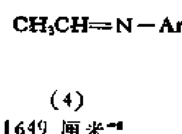


(2) 1650 厘米⁻¹



ArCH=NCH₃

(3) 1652 厘米⁻¹

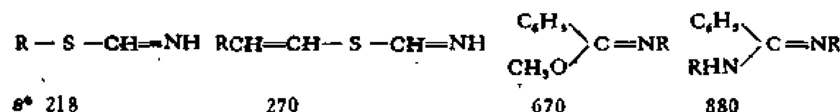


CH₃CH=N—Ar

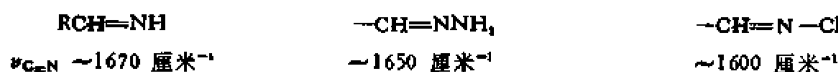
(4) 1649 厘米⁻¹

3. 电负性原子的诱导效应

电负性原子连在C＝N键的碳原子上后 $\nu_{C=N}$ 波数升高。胍类、脒类等的 $\nu_{C=N}$ 波数均比亚胺高，并增加吸收强度即为例证。电负性原子对强度的影响大小顺序是 S ＜O＜N，例如

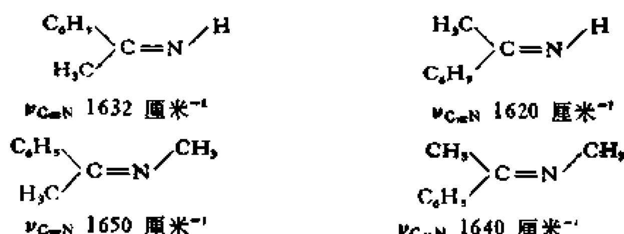


当电负性原子连在C＝N键的氮原子上后，吸收峰波数随电负性增强而下降：



4. 立体因素

含C＝N键的开链化合物有反式和顺式二种几何异构体。前者的 $\nu_{C=N}$ 波数高于后者。

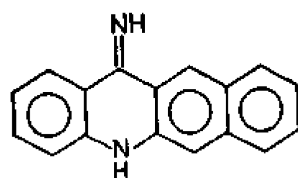


有些化合物若为顺、反异构体混合物，$\nu_{C=N}$ 将呈双峰，峰的相对强度随异构体的量而异。

9-2 亚胺及其盐

亚胺化合物的红外光谱特征峰有＝N－H和C＝N二种键的振动吸收。由于该类分子容易缔合，因此在不同相、不同溶剂和各种浓度中测定的波数是有出入的。

＝N—H键伸缩振动峰 ($\nu_{=N-H}$)：$\nu_{=N-H}$ 的波数低于饱和氨基的 ν_{NH} 波数，在3400—3200 厘米$^{-1}$区。见下列化合物：



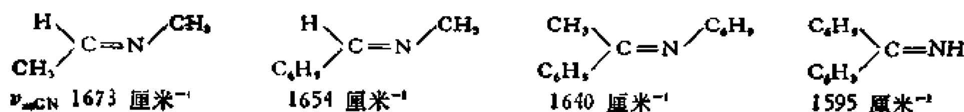
环内饱和氨基的 ν_{NH} 3448 厘米$^{-1}$；

环外亚胺基的 $\nu_{=NH}$ 3265 厘米$^{-1}$；

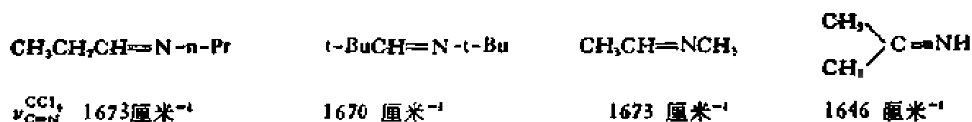
如不同芳环共轭时 $\nu_{=NH}$ 3298 厘米$^{-1}$。

C＝N伸缩振动峰 ($\nu_{C=N}$)：非共轭的亚胺在稀溶液中以游离态存在时的 $\nu_{C=N}$ 为1680—1660 厘米$^{-1}$。固相中是缔合式，移至1640—1633 厘米$^{-1}$。

共轭的亚胺，$\nu_{C=N}$ 向低波数区移。芳香环连在C＝N键上后的影响可以作为例子：



C=N基上取代的烷基如果是分叉的，$\nu_{C=N}$ 波数也是降低的，如



9-2-1 环亚胺

环亚胺的 $\nu_{C=N}$ 波数比开链的高。可以分二类：一类为环外亚胺，环小张力大，$\nu_{C=N}$ 波数升高。另一类亚胺键处于环内，大多为杂环化合物。当环的张力增大时，$\nu_{C=N}$ 波数反而降低，如五元环亚胺的 $\nu_{C=N}$ 波数反而比六元环的低。



$\nu_{C=N}$ 1646—1640厘米$^{-1}$　　1653—1639 厘米$^{-1}$　1664 厘米$^{-1}$　　1675—1660 厘米$^{-1}$

Δ^1-四氢吡啶的 $\nu_{C=N}$ 最高。如将其他位置上的双键也包括在内，$\nu_{C=N}$ 的范围宽至1700—1600 厘米$^{-1}$。

Δ^2-四氢吡啶只有当 1 位有取代基时方能存在。否则自动异构为 Δ^1-异构体。



Δ^2-四氢吡啶　Δ^1-四氢吡啶

表 9-1　二氢和四氢吡啶分子中的 C=N 键吸收峰位置(厘米$^{-1}$)

双键位置		取代基	$\nu_{C=N}$	
游离碱	盐		游离碱	盐
Δ^1	—		1675—1660	—
Δ^1	Δ^1	2-R	1665—1655	1690—1680
Δ^1	Δ^1	2-CHϕ_2	1675	—
Δ^1	Δ^1	2-C_3H_7	1663	1689
Δ^2	Δ^1	1-Me, 2-R	1652—1645	1690—1670
Δ^3	Δ^1	1-Me, 3-R	1673—1666	1700—1698
Δ^2	Δ^1	1-Me, 3-CN	1631	—
Δ^3	Δ^3	1-Me, 3-CN	1647	—
Δ^2,Δ^4	—	1-Me, 3-CN	1653,1595	—
Δ^2,Δ^5	—	1-Me, 3-CN	1686,1605	—
N	NH⁺		1630	1650

1 位有取代基的 Δ^2-四氢吡啶遇酸后 3 位质子化而异构为 Δ^1，形成—C=$\overset{+}{N}$< 盐，

$\nu_{C=N}$吸收峰波数升高。表 9-1 列有四氢吡啶游离碱及其盐类的 $\nu_{C=N}$ 数据。

表 9-2 各种杂环分子中的 C=N 吸收峰位置(厘米$^{-1}$)

1653—1639　　1618—1613　　1640(强) 1587(强)　　1617　　1616(研糊)

1683—1668　　1678　　1672—1664　　1650

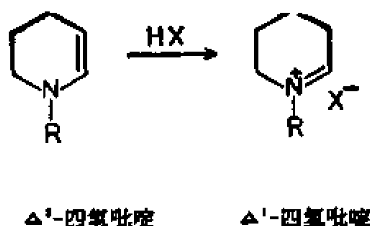
1653—1639　　1618—1613　　1590　　1550

1610　　{1563 1502?　　{1615(弱) 1550(中强)　　1600—1585　　1588　　1595

1650　　1725 (一说1570—1567)　　1640—1600　　1642(强)

1659—1640　　1678 + (10—15)　　1600　　或　　1590

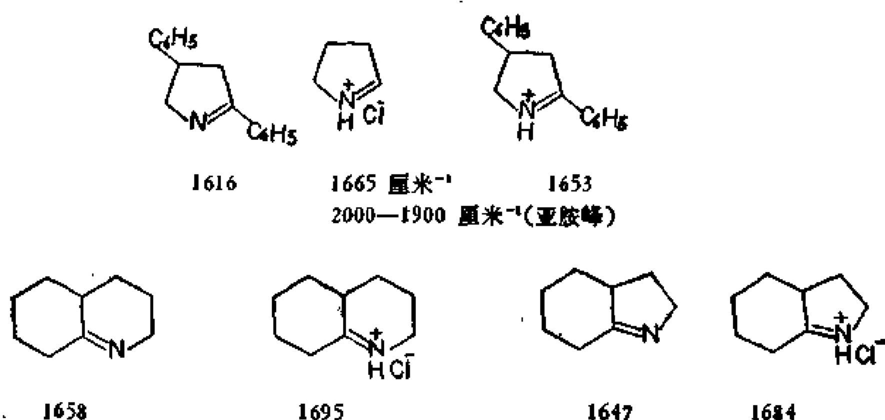
1632 1535(β-NH)　　1693—1675 1587—1575(β-NH) 3300—2900(ν_{NH})　　1629 1669(C=C)　　1717—1631 1640—1540 (β_{NH}) 3300—2900 (ν_{NH})



其他杂环类的 C＝N 波数列入表 9-2。

9-2-2 亚胺盐 $\left(C=\overset{+}{N}\langle\right)$

亚胺盐因氮原子带正电荷，$\nu_{C=N}$ 波数比亚胺高约 30 厘米$^{-1}$，吸收峰也加强．并出现亚铵峰（～1900 厘米$^{-1}$），波数比饱和的铵峰（2980—2640 厘米$^{-1}$）低得多．例如：



9-3 胍

胍的碱性极强，故此常以盐存在．胍类有 ν_{NH}，$\nu_{C=N}$，δ_{NH} 和 ν_{C-N} 四种特征峰．ν_{NH} 处于～3300 厘米$^{-1}$，尖峰（图 9-1）．但盐类有些是宽峰．$\nu_{C=N}$ 由于二个氮原子同时连在

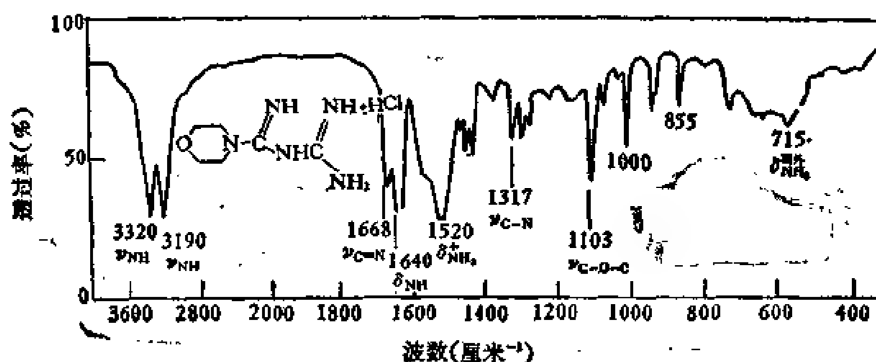


图 9-1 抗病毒药吗啉胍，KBr 片

C＝N 键的碳原子上，使之波数高于亚胺，位于 1689—1650 厘米$^{-1}$．将共轭化合物包括在内，范围宽到 1718—1590 厘米$^{-1}$．δ_{NH} 在 ～1640 厘米$^{-1}$．ν_{C-N} 在 ～1300 厘米$^{-1}$．各

类胍的数据列入表 9-3。

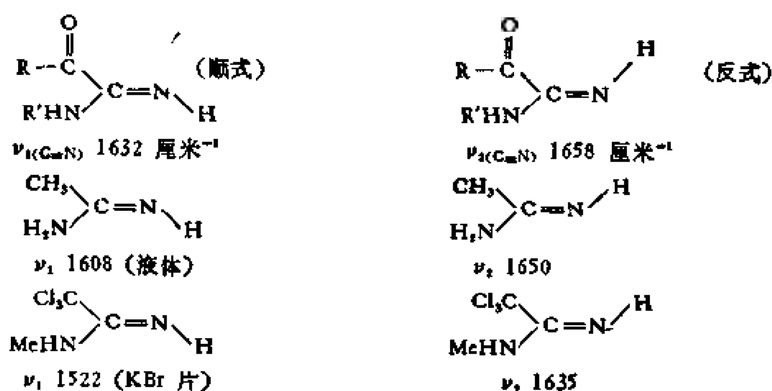
表 9-3　各类胍的 C=N 键伸缩振动特征峰波数(厘米$^{-1}$)

(1) 盐酸盐类	
$(H_2N)(RHN)C=\overset{+}{N}H_2\ Cl^-$	$(H_2N)_2C=\overset{+}{N}H_2\ Cl^-$
1660	1653
(2) 单取代胍(游离胍在 1600 厘米附近)	
$(H_2N)(HOH_2CH_2CHN)C=\overset{+}{N}H_2\ NO_3^-$	$(H_2N)(Me_2N)C=\overset{+}{N}H_2\ Cl^-$
ν_1 1660 (强)	1654
ν_2 1630 (强)	1634
(3) 双取代胍	
$(RHN)_2C=\overset{+}{N}H_2Cl^-$	$(CH_3NH)_2C=\overset{+}{N}H_2\ Cl^-$
ν_1 1680 (强) ν_2 1595 (强)　(二峰间隔比单取代胍大)	1680 1593
(4) 三取代胍	
$(RHN)_2C=\overset{+}{N}HRCl^-$	$(MeHN)_2C=\overset{+}{N}HMe\ Cl^-$
1635	1641

9-4 脒

脒同亚胺相比，由于电负性氮原子连在 C=N 键的碳原子上，使 C=N 键的振动波数有所降低，$\nu_{C=N}$ 在 1658—1600 厘米$^{-1}$区内，同上述胍接近。此类化合物中的 $\nu_{C=N}$ 特征峰最好用拉曼光谱检测。

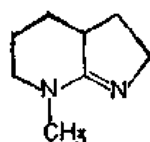
脒类化合物根据氨基取代基的多寡可以分为二种：一种是氨基上无取代基或只有一个取代基者，出现二个 $\nu_{C=N}$ 吸收峰，分别归属于顺反二种异构体，前者的波数低于后者。

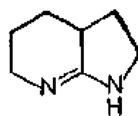


第二种是氨基上双取代的脒，只有顺式一种异构体 $(R)(Ar_2N)C=N-H$，因此 $\nu_{C=N}$ 只有一个吸收峰 (1636—1617 厘米$^{-1}$)，根据此特性可将二种脒区分之。

同亚胺一样，环内的 C=N 键的振动波数当环张力变大时，反而降低。如五元环脒的

$\nu_{C=N}$ 波数比六元环脒低。



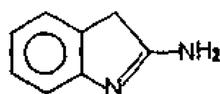


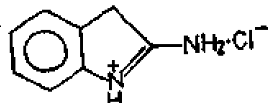
五元环脒　　　六元环脒

$\nu_{C=N}$ 1615(液体)　　1652 厘米$^{-1}$ (KBr 片)

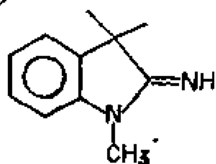
1610 (氯仿)　　1635 厘米$^{-1}$(氯仿)

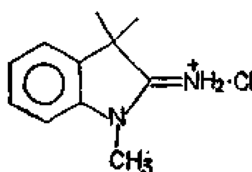
C＝N键的氮质子化后,同亚胺一样,波数升高. 例如





1642 (CH_2Cl_2)　　1704 厘米$^{-1}$(研糊)





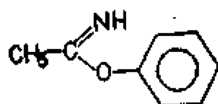
1653 (CH_2Cl_2)　　1706 厘米$^{-1}$(研糊)

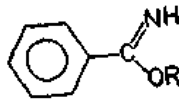
9-5 亚 氨 酸 酯

亚氨酸酯实质上可以视作亚胺的衍生物, C＝N键的碳原子上被电负性基团取代而已。这类化合物的 $\nu_{C=N}$ 波数比亚胺化合物明显的低,大多在 1659—1635 厘米$^{-1}$。

脂肪族的亚氨酸酯如乙亚氨酸苯酯(A)固相中的 $\nu_{C=N}$ 为 1650 厘米$^{-1}$, 大多数化合物的 $\nu_{C=N}$ 偏于高波数。

芳香族的亚氨酸酯, 如苯亚氨酸酯(B) $\nu_{C=N}$ 比脂肪族的下降 10—20 厘米$^{-1}$. 多数位于上述区的低波数一侧。





(A)　　(B)

9-6 肟

无论是醛肟 (RCH═NOH) 或酮肟 $\left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}NOH\right)$ 特征峰有: ν_{OH} 和 $\nu_{C=N}$。

氮上羟基伸缩振动峰稀溶液中在 3660—3500 厘米$^{-1}$区, 与一般羟基相似. 有氢键向低波数移。

$\nu_{C=N}$ 此乃肟类的主要特征峰. 醛肟和酮肟基本相同. 由于氧原子连在氮上, $\nu_{C=N}$

波数高于亚胺。此峰对相及浓度比较敏感。稀溶液中为游离态，$\nu_{C=N}$ 在 1685—1660 厘米$^{-1}$区；研糊及溴化钾压片为凝聚态，存在氢键，$\nu_{C=N}$ 降至 1660—1640 厘米$^{-1}$。吸收一般很弱，但相对强度与取代基有关，有时强弱相差可达 2 倍以上。

此类化合物也有顺、反几何异构体，二者的 $\nu_{C=N}$ 吸收峰相对强度极为悬殊，波数相差 15—25 厘米$^{-1}$，参看表 9-4 中所列化合物。芳香环同 C＝N 键共轭后 $\nu_{C=N}$ 波数下降，即芳香醛肟比相应的脂肪醛肟低 30—40 厘米$^{-1}$，对比表 9-4 中化合物 (1) 和 (4)。

表 9-4 肟异构体的 $\nu_{C=N}$ 波数(厘米$^{-1}$)

	R_1	R_2	反式 $R_1R_2C=N-OH$	顺式 $R_1R_2C=N-OH$	$\Delta\nu$	相
(1)	H	CH_3	1673	1652	21	1) 在 1000-900 厘米$^{-1}$处有 ν_{N-O} 强吸收峰，下同
(2)	H	C_2H_5	1645	1630	15	研糊
(3)	CH_3	CH_3	1675			2) 无顺、反异构体
(4)	C_6H_5	CH_3	1640	1620	20	
(5)	H	$C_6H_5CH=CH-$	1630	1620	10	$CHCl_3$
(6)	H	CH_3CO-	1703	1674	25	CCl_4

表 9-5 各种环肟 $\nu_{C=N}$ 波数 (CCl_4 溶液) (厘米$^{-1}$)

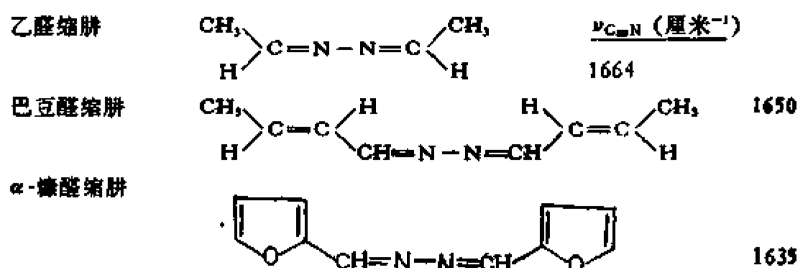
环肟	$\nu_{C=N}$
四环 =NOH	1709, 1730
五环 =NOH	1686
六环 =NOH	1667
七环 =NOH	1652
八环 =NOH	1647
十环 $(CH_2)_9$ C=NOH	1650

环肟	$\nu_{C=N}$
=N–OH (顺/反)	1645 ($CHCl_3$), 1620
=N–OH (顺/反)	1655 ($CHCl_3$), 1643, 1625
=N–OH	1637 ($CHCl_3$)
=N–OH	1645 ($CHCl_3$)
NOH	1690
O= …=NOH	1628 (研糊), 1555
O …=NOH	1672

C＝N键处于环外的肟，环的张力越大，$\nu_{C=N}$ 波数越高，表 9-5 列出环丁肟等的 $\nu_{C=N}$ 数据。

9-7 吖嗪或缩肼

吖嗪或缩肼分子中二个C＝N键共轭的吸收峰在 1664—1635 厘米$^{-1}$. 大多数出现在 1664 厘米$^{-1}$附近. 如果共轭体系延伸，波数随之降低，吸收强度增加。



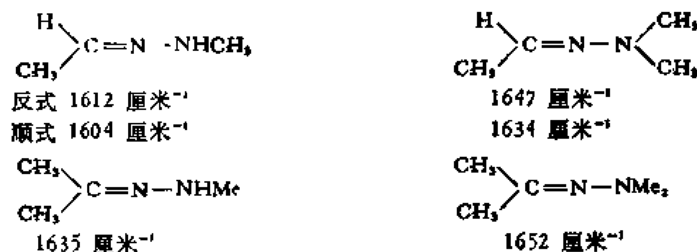
在巴豆醛缩肼分子中既有C＝C键，又有C＝N键，均因共轭而吸收得到加强，1650 厘米$^{-1}$为极强的吸收峰，因此指定其归属于C＝C还是C＝N比较棘手，可结合其它手段解决。

如同肟一样，芳香类化合物的波数略低于脂肪族的. C＝N两侧均是芳香取代的波数大多在～1635 厘米$^{-1}$附近。

9-8 腙

腙的 $\nu_{C=N}$ 范围是 1650—1590 厘米$^{-1}$，多数出现在 1650 厘米$^{-1}$附近. 波数比亚胺低的原因是电负性原子 NH_2 连在C＝N基上之故。

它同其他含C＝N键的化合物一样具有顺、反二种异构体，$\nu_{C=N}$ 波数彼此有所不同。当末端氨基被烷基取代后，波数升高。



9-9 缩氨基脲及缩氨基硫脲

$$>C=NNH-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-NH_2 \text{ 及 } >C=NNH-\overset{\overset{\large S}{\|}}{C}-NH_2$$

分子中的C＝N键由于氮原子上连有极性基团，故 $\nu_{C=N}$ 波数比腙类还低。

脂肪类的缩氨基脲 $\nu_{C=N}$ 在 ～1645 厘米$^{-1}$.

芳香类的缩氨基脲 $\nu_{C=N}$ 因共轭而降低至～1610 厘米$^{-1}$.

缩氨基硫脲的 $\nu_{C=N}$ 在 1680—1612 厘米$^{-1}$区。

9-10 偶　氮

偶氮化合物大多为芳香族类，—N＝N—吸收很弱。加之它的振动波数恰好同芳香骨架振动同区，所以较难指定，实用价值极微。利用^{15}N 同位素及拉曼光谱等确定顺式偶氮化合物的 $\nu_{N=N}$ 波数高于反式偶氮化合物，后者有的低至 1440—1410 厘米$^{-1}$。今将各类偶氮化合物 $\nu_{N=N}$ 的数据列入表 9-6。

表 9-6　各种偶氮分子中 $\nu_{N=N}$ 波数(厘米$^{-1}$)

化合物	$\nu_{N=N}$	化合物	$\nu_{N=N}$
CH_3—N＝N—t-Pr	1563 (液体)	N＝N 环状（四元环）	1545 (CCl_4) 或 1552
C_2H_5—N＝N—n-Pr	1563 (液体)	N＝N 环状，两个 C_6H_5 取代	1548 弱 (KBr)
$H_2C＝C(CH_3)$—N＝N—CH_3	1640 (C＝C) 1500	C_6H_5—环(N＝N, $(CH_2)_n$)—C_6H_5	1537 ($n = 8$)
1-环己烯基—N＝N—CH_5	1640 (C＝C) 1500	双环偶氮化合物	1503 (KBr) 1449
Me—N＝N—NHMe	1416 1202	二甲基四氢哒嗪（环内 N＝N）	1608 弱 ($CHCl_3$) 1458 中
C_6H_5—N＝N—C_6H_5	1455 (KBr) 1395 弱 927	C_6H_5—N＝N—C_6H_5（顺式）	1511 弱 (KBr) 927
HO—C_6H_4—N＝N—C_6H_4—OH	1416	R—C(＝O)—N＝N—R R—C(＝O)—N＝N—C(＝O)—R	～1550
H_2N—C_6H_4—N＝N—C_6H_4—NH_2	1418	F_3C—N(→O)＝N—CF_3	1570 (—N＝N—) 1270 (N→O)
$C_{10}H_7$—N＝N—$C_{10}H_7$（萘基）	1450—1380	N＝N 三元环，C 上取代 H、R	R＝H 1604 (双峰) R＝CH_3 1585 (同上)
		N＝N 三元环，C 上取代 F、F	807 (ν_{as}NCN) 1563

环状偶氮化合物没有开链的偶氮化合物稳定。NCN 不对称伸缩振动峰在 807 厘米$^{-1}$，倍频为 1614 厘米$^{-1}$，恰好同—N＝N—的振动频率(～1640 厘米$^{-1}$)相近，因而发生费米共振，使该特征峰分叉。化合物列于表 9-6 中。

第十章 三键和连双键化合物

炔类 ($C\equiv C$)、腈类 ($C\equiv N$)、异腈类 ($-N\equiv C$) 和重氮盐 ($-\overset{+}{N}\equiv N$) 等含三键的化合物，以及丙二烯 ($C=C=C$)、$X=Y=Z$ 型化合物如异氰酸酯类 ($-N=C=O$)、硫氰酸酯($-S-C\equiv N\longleftrightarrow -S^{+}=C=N^{-}$)、异硫氰酸酯($-N=C=S$)、甲二亚酰胺类 ($-N=C=N-$)、叠氮化合物 ($-N=\overset{+}{N}=N^{-}$) 和偶氮化合物 ($-C=N=N$) 等连双键化合物均在 2300—2000 厘米$^{-1}$区出现吸收峰，为此将它们归并在一章讨论。

以上这些化合物除炔类外，均较易水解，因此在测定光谱时应注意不要曝露在潮湿的空气中，以免遭水解破坏，形成酰胺之类的化合物，导致在 1665 厘米$^{-1}$处出现假象吸收峰。

10-1 炔类化合物

炔类化合物的主要特征峰有三种：(1) $C\equiv C$ 键的伸缩振动吸收峰，在 2260—2100 厘米$^{-1}$区；末端炔基化合物由于分子不对称，该峰较强。此外还有 (2) $\nu\equiv$**C—H** 炔氢键的伸缩振动和 (3) $\delta\equiv$**C—H** 弯曲振动峰。它们分别在 3300 厘米$^{-1}$附近及 680—610 厘米$^{-1}$范围内。

10-1-1 C—H 键伸缩振动峰($\nu\equiv$C—H)

炔氢键 ($\equiv C-H$) 伸缩振动波数大多出现在 3340—3300 厘米$^{-1}$。其特点之一是波数高于烯氢 ($=C-H$) 和芳香氢 ($Ar-H$) 的波数。后二者在 3095 厘米$^{-1}$以下。饱和 C—H 键的伸缩振动波数更低(2975 厘米$^{-1}$以下)。炔氢另一特点是峰形尖锐。用氘交换后，在低波数 2577 厘米$^{-1}$附近出现 $\nu\equiv C-D$ 峰。根据该区峰的位置，可将单取代炔类同烯烃、烷烃和芳香化合物区分之。

在该区能产生吸收的基团还有缔合的羟基 (3420—3230 厘米$^{-1}$) 和胺基(3500—3300 厘米$^{-1}$)。不过 $\equiv$**C—H** 特征峰通常是很尖锐的，而有氢键的羟基、氨基较宽。同时结合图中有无 $C\equiv C$ 伸缩振动峰，可资区别。

由于和氢相连的三键碳原子不可能再连有其它取代基，因此 $\equiv$**C—H** 键的伸缩振动峰位置比较固定，对邻基团的影响较小，吸收强度也是如此，例见表 10-1 所列。

在此必须强调的是改变相或溶剂对 $\equiv$**C—H** 伸缩振动峰的影响很大。因为 $C\equiv C-H$ 中 sp 杂化键的碳化饱和烃的极性大，容易接受质子，使 $\equiv$**C—H** 频率变动达 120 厘米$^{-1}$以上。同时能发生自身缔合，尤其有含极性氧或氮原子的取代基时更甚。所以改变测量时的相就会引起峰的移动。例如苯炔气相中 $\nu\equiv$**C—H** 在 3340 厘米$^{-1}$，溶液中因自身缔合，降至 3316 厘米$^{-1}$。氟乙炔，$FC\equiv C-H$ 气相比四氯化碳溶液中高 10—15 厘米$^{-1}$。溶液中的波数又比固相和纯液体的高，但吸收强度恰恰相反。其它诸化合物可参看表 10-1。

表 10-1 单取代炔的特征吸收峰(除注明者外,均为 CCl_4 溶液)

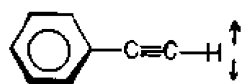
[(表中 S 为固相, V 为气相), 厘米$^{-1}$]

单取代炔	特征峰		
	$\nu_{\equiv C-H}$	$\nu_{C\equiv C}$	$\delta_{\equiv C-H}$
$RC\equiv C-H$	3340 - 3300	2140—2100	680—610
R = F	{3355(V) 3340	2255(V)	578(V)
Cl	3340(V)	2110(V)	604(V)
Br	3325(V)	2085(V)	618(V)
I	3320(V)	2075(V)	629(V)
$R=CH_3$	3320	2130	630
C_2H_5	3320	2121	630
C_6H_5	3316 3340(V)	2115	648, {643 613
CH_2I	3315	ν_1 2128 ν_2 2110	637
CH_2Br	3315	2126 和 2121 肩	649
CH_2Cl	3315	{2136(V) 2132 和 2126肩	652
CH_2F	3322	{2135(V) 2148	674
CF_3		2128	
CH_2OH	3317	{2100 2100(液)	663
CH_2SH	3317	2120	635
$CH=CH_2$	3320	2099	—
CH=CHR	3300	2114	—
CHO	3335(V)	2125(V)	691 (V)
$COCH_3$	3300	2114	746
COC_6H_5	3306	—	646
CN	3304	—	671
COOH(R)	3270	2260—2235	
Li	3245(S)	{1990 (S) 1876 (研糊)	
Na	3216(S)	1865 (研糊)	
K	3224(S)	1856 (研糊)	
RS—		{2057 (V) 2051	
RO—	>3320	{2167 (V) 2160	
$C_4H_9-CH(OH)$	—	2080	—
$C_4H_9-CH(Br)$	—	2090	—

10-1-2 C—H 键弯曲振动峰($\nu_{\equiv C-H}$)

单取代炔 ($RC\equiv C-H$) 弯曲振动在 680—610 厘米$^{-1}$之间呈强吸收峰. 由于它的倍频峰在 ~1250 厘米$^{-1}$也较强,因此有助于对它的指定.

RC≡C—H 式中R是烷基者，通常在630厘米$^{-1}$附近. 因为分子有对称轴，面内和面外弯曲振动峰简并成一个单峰. 如果R取代基能极化π电子云者，就出现双峰。如α-碳有极性基的炔. 芳香炔类如苯乙炔 $C_6H_5-C\equiv CH$ ，因芳香环同炔键处于一个平面内，≡C—H 弯曲振动有二种：一种是同苯环面成直角的振动(A)，另一种是同苯环同一面内的弯曲振动(B)，分别在642和613厘米$^{-1}$二处出现吸收峰.



(A)



(B)

表 10-2 双取代炔和共轭炔的 $\nu_{C\equiv C}$ 峰波数 (CCl_4),(厘米$^{-1}$)

双取代炔			共轭炔	
RC≡CR′		$\nu_{C\equiv C}$	R—C≡C—CH=CH_2	$\nu_{C\equiv C}$
R	R′		R	
R	R′	2260—2190	C_5H_{11}	2228
R	—$CH_2C_6H_5$	2210	C_6H_{13}	2228
C_4H_9	CH_3	2240	C_8H_{17}	2229
CH_3	Cl	2258	Me_3C	2204
C_5H_{11}	Br	2120	Me_3Si	2147
Me_3C	Cl	2243	Me_3Sn	2129
Me_3C	Br	2216	$(C_2H_5)_3Sn$	2127
Me_3C	I	2191	C_6H_5—NH—C(=O)—C≡CH	2100(极强)
R—	$COCH_3$	2240	HO, CH_3OC—噻吩—C≡CH	2250(CCl_4){1630($COCH_3$) 1570 (噻吩—CO)}
C_6H_{13}	$CONH_2$	2237	CH≡C—C≡CH	2024
RCH=CH	$COCH_3$	2195	CH_2=CH—C≡CH	2099
环己基(H)—	$COCH_3$	2233	C_5H_{11}—C≡C—CN	2120
X—C_6H_4—	4-吡啶基	2230—2220	CH_3—$(C\equiv C)_3$—CH_3	
			CH_3—$(C\equiv C)_4$—CH_3	2222(强)
CH_3	OC_6H_5	2252	N≡C—C≡C—C≡N	2237(强)
CH_3	Li	{2052(研糊) 2225		2267
CH_3	Na	2032(研糊)	CH≡C—COOH(R)	2260—2235(强)
CH_3	K	2020(研糊)		
C_2H_5	Li	2227		
Me_3C	Li	2200		
C_6H_5	Li	2213		
Me_3Si	Cl	2137		
Me_3Si	Br	2126		
Me_3Si	I	2100		

10-1-3 C≡C 键伸缩振动峰（$\nu_{C\equiv C}$）

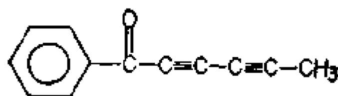
碳-碳三键（C≡C）是 sp 杂化键，与 sp^2 杂化的双键相比，S 电子成分较多．所以三键伸缩振动波数大于双键．峰形均较尖锐，强度是中到弱，位于 2100 厘米$^{-1}$附近．除了在双光束红外仪上，由于样品和参照光路抵偿不好，空气中的二氧化碳以宽矮的吸收峰出现在稍高于C≡C键的 2350 厘米$^{-1}$处外，该区很少有其它峰干扰，故其特征性较强．

C≡C基处于分子末端时，如 —C≡CH，由于对称性差，吸收峰较强，波数偏低(2100 厘米$^{-1}$附近)．当其向链中央移动，增加分子的对称性后，吸收变弱，波数升高至 2200 厘米$^{-1}$附近．如化合物 aethusin [$CH_3CH{=}CH{-}(C{\equiv}C)_2{-}(CH{=}CH)_2{-}CH_2CH_3$] 中的 $\nu_{C\equiv C}$ 在 2200 及 2120 厘米$^{-1}$呈小尖峰．$C_6H_5C{\equiv}C{-}(CH_2)_2Cl$ 的 $\nu_{C\equiv C}$ 峰极弱．当分子完全对称时，$\nu_{C\equiv C}$ 禁阻跃迁，不再有吸收峰．如果邻近有羟基时也会发生异常．因此在 2100 厘米$^{-1}$附近见不到吸收峰时，并不能肯定分子中就没有炔键存在的可能性．

C≡C碳上连有烷氧基后升高波数；卤素取代时，卤素质量越大，C—X 键力常数变小，$\nu_{C\equiv C}$ 波数降低，见表 10-2．

三键自身共轭，向高波数移动的为多．与烯基、羰基等共轭，增加峰的强度．例如：$-(C{\equiv}C)_n{-}COOR$ (R=H 或 CH_3)，$n=1$，$\nu_{C\equiv C}$ 2260—2235 厘米$^{-1}$，中等强吸收；$n=2$或 3，2270—2200 厘米$^{-1}$，为强吸收．其它化合物参见表 10-2．

某些炔化合物，分子中虽然只有二个炔键，但在 2100 厘米$^{-1}$附近出现三个吸收峰，如 1,4-壬二炔的 $\nu_{C\equiv C}$：2260，2190及2150 厘米$^{-1}$；5,8-十三碳二炔和茵陈二炔酮(capillin)等 $\nu_{C\equiv C}$ 为 2270，2210 和 2160 厘米$^{-1}$．氟取代的炔 $\nu_{C\equiv C}$ 都呈双峰，如全氟丁炔-2 及三氟丙炔($\nu_{C\equiv C}$2128 和1960 厘米$^{-1}$)．



茵陈二炔酮

10-2 腈类化合物

腈类化合物的C≡N基化学键是一个 sp 杂化键和二个 p 轨的电子所构成．红外光谱的特征峰出现在 2300—2220 厘米$^{-1}$，比C≡C键的波数略高，同时吸收峰较强．不过同炔并不是很容易区分的，除非具有炔氢(—C≡CH)的炔，可借 ≡C—H 峰识别之．有七十多个腈类化合物的数据，其中也包括诸如烷腈及双腈(丙二腈例外)的氰基伸缩振动峰都在 2260—2240 厘米$^{-1}$区．同双键共轭后，向低频移至 2235—2215 厘米$^{-1}$，峰加强．芳香腈的范围同 α,β-不饱和腈相似．吸收峰强度随化学结构不同，变动较大．

除了 $\nu_{C\equiv N}$ 特征峰外，还应有 X—C≡N 基的弯曲振动峰，出现在 385—357 厘米$^{-1}$区．

氰基是一个极性基团，因此它的特征峰不仅表现在波数上，而且表现在强度上．强度对取代基和溶剂的性质十分敏感，当上述因素是增加C≡N键极化度时，吸收强度就明显

增加．例如共轭腈和芳香腈的吸收峰比饱和腈的强．苯乙腈在氯仿中所测由于氢键效应强度比在苯中大 2—3 倍．

10-2-1 饱和脂肪腈

饱和脂肪腈分子中的氰基 $\nu_{C\equiv N}$ 在 2260—2240 厘米$^{-1}$区，多数在 2247 厘米$^{-1}$附近出现吸收峰，只有丙二腈由于二个相邻的氰基之间存在作用，使峰越出上述范围，升至 2273 厘米$^{-1}$．

同系列的脂肪腈要想根据吸收峰位置区分它们是很困难的．但 α-碳取代的腈，取代基递增，氰基峰波数有规律的递降．如：



α-碳上有卤素取代后，则与上述规律相反，一个卤素升高 11 厘米$^{-1}$，再增加卤素，反与无卤素的相近．

溶剂极性对脂肪腈的影响与一般官能团有所不同．极性增大，$\nu_{C\equiv N}$ 波数反而升高．如乙腈在氯仿中的波数比在四氯化碳中增加 28 厘米$^{-1}$．烷基增大后，变动幅度减小．

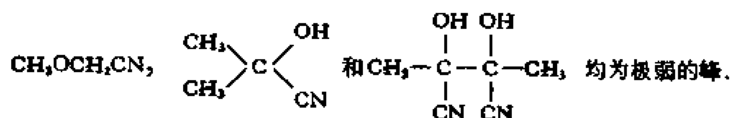
氰基吸收峰强度变化较大，可自极强至弱到无法检测．主要视氰基周围的原子性质而异．

(1) 在只含 C，H，N 的简单的脂肪腈中，$\nu_{C\equiv N}$ 都为强峰．强度随碳链延长而稳步上升，至五个或六个碳以后保持恒定．

(2) 氮原子直接与氰基相连者，大大增加峰的强度和宽度．如 $H_2NC\equiv N$，$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N-C\equiv N$ 和 t-BuHN—C≡N 等均是宽大的强峰．

(3) α-碳原子上连电负性基团，如氮、卤素和羰基等．氰基峰变为弱小的吸收峰，如 $ClCH_2CN$ (2259 厘米$^{-1}$)，$BrCH_2CN$ (2255 厘米$^{-1}$，$CHCl_3$)，$O\langle\;\rangle N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CN$ 等的氰基峰均极弱，仅有乙腈峰强度的 1/10．α-碳上氯原子多后如 Cl_3CCN 强度升高．但碘原子不同，ICH_2CN (2248 厘米$^{-1}$，$CHCl_3$) 为强峰．

(4) 分子中引入含氧基团 (OCH_3，$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$等) 吸收峰强度明显降低．当含氧基团与氰基在同一碳上时影响最大．如



(5) 硫原子与氰基相连为硫氰酸酯，$-S-C\equiv N$，峰加强，波数下降，详见 10-8 节．

10-2-2 α,β-不饱和腈

α, β-不饱和腈的 $\nu_{C\equiv N}$ 波数比相应饱和腈低 30 厘米$^{-1}$左右. 处于 2235—2200 厘米$^{-1}$区. 但反式丁烯二腈例外 (NC(H)C=C(H)CN),$\nu_{C\equiv N}$ 在 2126 厘米$^{-1}$.

不饱和腈的吸收峰比饱和腈强. 强度与双键上取代情况有关. 如丙烯腈双键上氢全被甲基取代后,氰基的极性虽然变化不大,但峰的强度却增加 2—3 倍. 这点结合 $\nu_{C\equiv N}$ 位置的变动规律,在判断取代类型上很有价值.

	$\nu_{C\equiv N}$ (CCl_4) (厘米$^{-1}$)	强度比
$H_2C=CH(CN)$	2230	1
$(CH_3)_2C=C(CH_3)(CN)$	2218	2—3

10-2-3 芳香腈

芳香腈由于氰基与芳环共轭, 故 $\nu_{C\equiv N}$ 峰的波数比脂肪腈低约 20 厘米$^{-1}$. 处于 2240—2220 厘米$^{-1}$区.

(1) 芳环上取代基对 $\nu_{C\equiv N}$ 的影响一般说与取代基的性质关系不大. 苯乙腈的芳环上取代基从推电子到吸电子,波数仅升高 9 厘米$^{-1}$. 邻、间位取代的甲基、溴、氯和氨基等同样没有多大影响. 但吸收峰强度变动甚大. 例如对位有强吸电子取代基的硝基苯乙腈比强推电子取代基的二甲氨基苯乙腈吸收峰波数仅高 17 厘米$^{-1}$, 而强度却小 25 倍之多. 强度与取代基的 Hammett σ 值之间有线性关系.

(2) 相对 $\nu_{C\equiv N}$ 的影响是固相的波数比溶液的低. 溶剂极性的影响很小, 如氯仿和四氯化碳中所测数据大体相同.

各类芳香腈的氰基波数波动范围不甚大,但吸收强度差异甚大,如:

	$\nu_{C\equiv N}$ (厘米$^{-1}$)	强度
对羟基苯甲腈 (C≡N, OH)	2227	9128
邻硝基苯甲腈 (C≡N, NO_2)	2237	1189

10-2-4 杂环腈

氰基连在杂环上,同杂环内的双键发生共轭,杂原子孤电子对通过双键移位到氰基上去,使 $\nu_{C\equiv N}$ 波数有所降低.

当氰基连在电荷富集的原子上时,如 (苯并三唑结构: N—Ar, $\overset{\oplus}{N}$—$\overset{\ominus}{N}$—C≡N) 吸收强度剧增

[*J. Chem. Soc.*, **751** (1964)]. 下面列举各类化合物在氯仿溶液中测量的数据。

	$\nu_{C\equiv N}$ (厘米$^{-1}$)	ε^{a}
	2229	250
	2234	200
	2170	
	2226 (CCl_4)	
	2238	18
	2235	38
	2240	11
	2230	72
	2243	14
	2241	14
	2230	85
$-CH_2CN$	2257±4	

10-2-5 无机氰化物

无机氰化物固态吸收：NaCN 2080 厘米$^{-1}$；AuCN $\begin{cases}2239\\2138（研糊）\end{cases}$；KCN 2076（研糊）；HCN 2097（气），2095（$CHCl_3$）；DCN 1925（气），1917（$CHCl_3$）。

配价键的氰化物在 2150—1985 厘米$^{-1}$。

10-3 异 腈

异腈化合物的特征峰是来自—N⇄C基。该基团的化学键是由 sp 杂化键和二个 p 轨道结合而成的，不同于氰基（C≡N）之处是异氰基中氮的一对孤电子同碳原子一个空的 p 轨道成 π 键，氮带正电荷，碳有一对未成键的电子（sp 杂化键之一装有二个电子）带负电荷，$-\overset{\oplus}{N}\rightleftarrows\overset{\ominus}{C}:$。吸收峰位置同相应的腈有所不同。脂肪族的异腈在 2150—2130 厘米$^{-1}$，比相应的腈类波数低～100 厘米$^{-1}$（表 10-3）。

表 10-3 RX≡Y 化合物中 X≡Y 基的吸收峰波数（CCl_4），（厘米$^{-1}$）

R \ X≡Y	异氰基 $\nu_{-N\equiv C}$	氰基 $\nu_{-C\equiv N}$	$\Delta\nu$ ($\nu_{N\equiv C}-\nu_{C\equiv N}$)	炔基 $\nu_{C\equiv C}$
n-Bu	2146	2254	−110	2121
$C_6H_5CH_2$—	2146	2253	−107	
C_6H_5—	2123	2229	−106	2115
C_6H_4—p—OCH_3	2125	2226	−101	2116
p—Cl	2116	2233	−117	
p—NO_2	2116	2238	−122	2122
p—CH_3	2125	2229	−104	
O—CH_3	2122	2226	−104	
m—NO_2	2120	2240	120	
O—Cl	2166	2237	−64	

芳香异腈在 2125—2100 厘米$^{-1}$。在气相或溶液中测量时，波数分别升高 35 厘米$^{-1}$和 20 厘米$^{-1}$左右。

多数异腈物在 1592 厘米$^{-1}$附近有一个吸收峰，而腈类是没有的。

异腈基是一个强吸收峰，绝对强度与取代基的性质有关。如 C_6H_5—CH_2—N≡C 的峰比 $(CH_3)_2$CH—N≡C 强一倍。

芳香异腈类芳环上有吸电子取代基的异氰基峰弱，如对位硝基苯异腈 $\nu_{N\equiv C}$ 极弱。有推电子取代基的峰强，如对甲氧基化合物。较有意思的是 C_6H_5—CH_2N≡C 能同 C_6H_5—C≡CH 形成氢键，这是迄今首次发现的 CH···C 间存在氢键的唯一例子。

10-4 丙 二 烯 类

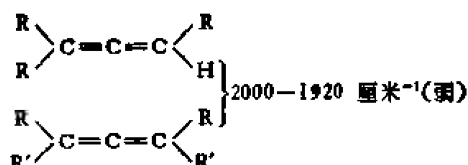
丙二烯类化合物与其它连双键化合物的中间不饱和碳的化学键为 *sp* 杂化键．二端的碳键与双键碳相同，为 sp^2 杂化键．由于二个双键共享中间碳原子，偶合强烈，结果在正常双键峰区 1600 厘米$^{-1}$并无吸收，而是在 2000—1915 厘米$^{-1}$和 1100—1000 厘米$^{-1}$附近分别出现不对称和对称伸缩振动峰，二峰相距 900 厘米$^{-1}$．前者中等强度．后者为弱峰，

表 10-4 丙二烯类化合物特征峰波数(厘米$^{-1}$)

化合物	$\nu_{C=C=C}$	δ_{CH_2}
$CH_3-HC=C=CH_2$	1961	858
n-$BuCH=C=CH_2$	1945	848
$Br-CH=C=CH_2$	1960 (液)	875
$I-CH=C=CH_2$	1970	
$CF_3-CH=C=CH_2$	ν_1 2000 (液) ν_2 1970	
$CH_3OCH=C=CH_2$	1970	
$(HOOC)(H)C=C=CH_2$	ν_1 1900 ν_2 1930	850
$H_2C=C=CH_2$	1957 (气)	
$D_2C=C=CD_2$	1921 (气)	
$(HOH_2C)(H)C=C=CH_2$	ν_1 1980 强 ν_2 1707 中 (液)	
$(NC)(H)C=C=CH_2$	ν_1 2230 ν_2 1990 (液)	
$(CH_3-CO)(H)C=C=CH_2$	ν_1 1951 ν_2 1931 (液)[1680 (C=O)]	
$C_6H_5-CH=C=CH_2$	1925	
$C_6H_5-CH=C=CH-(C_6H_4)_2$	1930	

只有在拉曼光谱中是强吸收．取代类型不同，峰的位置略有变动：

$RCH=C=CH_2$,	1980—1945 厘米$^{-1}$(中等强度)
$RCH=C=CH-R_2$,	1955—1930 厘米$^{-1}$(分子对称性稍高，峰弱)
$(R)(R')C=C=CH_2$	1930—1915 厘米$^{-1}$(中强)



故此区无吸收千万不能导致分子中不含连双键的结论，因为对称分子中的C=C=C在红外上是无活性的，例如 $(CH_3)_2C=C=C(CH_3)_2$ 见不到C=C=C吸收峰.

极性基团—COOH，—COOR，—$CONH_2$，—CN 或 F_3C—等取代在丙二烯碳上后，不对称伸缩振动峰移往频率范围较高的一端. 在液相中常裂成双峰，见表 10-4.

末端有=CH_2 的连双键化合物 $R_2C=C=CH_2$ 类在 3100—3070 厘米$^{-1}$ 区内并无 $\nu=CH_2$ 吸收峰. 在 1389 厘米$^{-1}$有面内弯曲振动；在 870—840 厘米$^{-1}$有一个强的面外弯曲振动峰；并在 1700 厘米$^{-1}$ (2 × 850 厘米$^{-1}$) 前后有其中等强度的倍频峰（如果是单取代物 $RHC=C=CHR$ 则出现在 900—800 厘米$^{-1}$之间).

870—840 厘米$^{-1}$区的峰只有单取代或不对称双取代的丙二烯分子才有，因为它是 C=C=C—H，C=C=CH_2 基的变形振动峰. 虽然与 $R_2C=CH_2$ 分子中的 =CH_2 峰 (895—885 厘米$^{-1}$) 接近，但丙二烯同乙烯有所不同. 前者在 1950 厘米$^{-1}$附近有 C=C=C 中等强吸收峰，溶液中裂为双峰. 而乙烯化合物的双键特征峰在 1660 厘米$^{-1}$. 现将二者的特征峰波数列入表 10-5 以供鉴别时参考.

表 10-5 丙二烯类和乙烯类化合物的区别(厘米$^{-1}$)

特征峰	丙二烯 ($>C=C=CH_2$)	乙烯 (=$C=CH_2$)
(1) ν_{as}=CH	无	3100—3070 ($\nu_{=CH}$) 中
(2) ν_s=CH	无	2985—2970
(3) ν_{as}(C=C=C)	~1950 (中)	1800—1750 ($\delta^{面外}_{=CH}$ 倍频) 中
(4) ν_s (C=C=C)	~1060 (弱)	~1660 ($\nu_{C=C}$) 弱--中
(5) $\delta^{面内}_{=CH_2}$ (C=C=CH_2)	~1389	1420—1410 1320—1290
(6) $\delta^{面外}_{=CH_2}$ (C=C=CH_2)	~850 (强)	895—885 (强)

10-5 异氰酸酯 (—N=C=O)

脂肪族及芳香族异氰酸酯的官能团 ($-N=C=O \leftrightarrow -\overset{+}{N}\equiv C-O^-$) 的不对称伸缩振动波数在 2275—2240 厘米$^{-1}$. 多数是在 2270 厘米$^{-1}$. 它比其它连双键 (X=Y=Z) 峰的波数高，吸收特强，这点同异硫氰酸酯 (N=C=S) 一样. 二者不同处是异氰酸酯通常只是一个单峰，偶尔有肩出现. 而后者常呈双峰或多重峰，其半波宽 25—30 厘米$^{-1}$，比相应的硫氰酸酯宽.

$-N=C=O$基的对称伸缩振动峰在 1460—1340 厘米$^{-1}$区，很弱，并无实际意义。

共轭与否从$-N=C=O$基吸收峰位置看不出明显的区别，因此要想区分饱和脂肪族和芳香族异氰酸酯主要观察 910—665 厘米$^{-1}$区内有无芳环上相邻氢的吸收峰。

$-N=C=O$基与氰基（$C\equiv N$）的区别在于峰的吸收强度。二者相比，异氰酸酯的吸收峰宽大而强，氰基瘦尖。尤其是芳香族的异氰酸酯比相应的脂肪族腈的吸收峰强一百倍。例如 1-氰基-3-异氰酸丙烷，$N\equiv C-CH_2CH_2CH_2N=C=O$的异氰酸基$-N=C=O$吸收峰在 2272 厘米$^{-1}$，极易与低波数一边的弱的氰基吸收峰相区分。

异氰酸苯酯与众不同，在 2278 厘米$^{-1}$及 2260 厘米$^{-1}$分别出现吸收峰。具体例子见表 10-6。

10-6 异硫氰酸酯（$-N=C=S$）

异硫氰酸酯（RNCS）既可以是共价键的式子，也可以处极性式 $R-\overset{+}{N}\equiv C-\overset{-}{S}$。实际情况是处二者之间，所以有二种峰。当取代基有利于极性式结构时，$\nu_{N\equiv C}$ 波数较高些；有利于共价键式时，吸收峰在低波数（$\nu_{N=C}$ 和 $\nu_{C=S}$）。但大多数学者认为主要还是共价式，以非常强而宽的峰出现在 2220—2040 厘米$^{-1}$。它的特征是 2100 厘米$^{-1}$处为主峰，二侧有许多肩。在四氯化碳溶液中测量所得数据如下：

脂肪族异硫氰酸酯　2140—2080 厘米$^{-1}$；

芳香族异硫氰酸酯　2090—2040 厘米$^{-1}$。

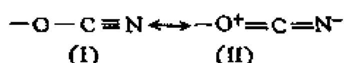
改用极性溶剂如氯仿或浓相（如纯液体），主峰（～2100 厘米$^{-1}$）波数升高 50 厘米$^{-1}$。如果是其它基团的吸收峰将降低波数，这是鉴定连双键（$\nu_{N=C=S}$）伸缩振动峰的手段之一。

吸电子基团（如 $C=C$，Ar…等）取代后，波数降低。

对称伸缩振动峰在 1250—1080 厘米$^{-1}$，强度变化不定，无实际价值。在表 10-6 中列有几种异硫氰酸酯化合物的吸收峰波数，但文献各有出入，因为该峰不是单一的，通常是多个峰（包括肩在内），很难精确指定未受干扰前的基频位置。这点与其它连双键化合物不同，例如硫氰酸酯（ν_{SCN}）只是单一的强峰。

10-7 氰 酸 酯（$-O-C\equiv N$）

氰酸酯可用 I 或 II 共振式示之。该官能团的不对称伸缩振动特征峰在 2250 厘米$^{-1}$附近，为多重峰。当吸电子基团连在氧原子上，波数



$$\underset{(I)}{-O-C\equiv N} \longleftrightarrow \underset{(II)}{-O^{+}=C=N^{-}}$$

降低，故此芳香族及 $\alpha\beta$-不饱和化合物的 $\nu_{-O-C\equiv N}$ 波数低于饱和脂肪族的化合物。具体例子参看表 10-6。

10-8 硫 氰 酸 酯（$-S-C\equiv N$）

硫氰酸酯（$\underset{(I)}{-S-C\equiv N} \longleftrightarrow \underset{(II)}{-S^{+}=C=N^{-}}$）同异硫氰酸酯（$-N=C=S$）有明显的不同。

表 10-6 各类连双键化合物 (R—X=Y=Z) 的伸缩振动峰 (CCl_4 溶液, *纯液体)(厘米$^{-1}$)

R \ 官能团	$-N=C=S$	$-S-C\equiv N$	$-N=C=O$	$-N=C=N-$	$-N=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$	$-O-C\equiv N$	$\rangle\overset{+}{C}-\overset{-}{N}\equiv N$
CH_3-	2221 2106(强) 2077	2141*	2288	2140*	2090	2307(中) 2236(强) 2216 肩	2037
CH_3CH_2—	2103	2141*	2280*	2138 2,28*	—	2266(中) 2247(强) 2197 肩	2041
n-Bu	2173 2097(强) 2068	2137*	2273	2138	2083	2266 2247 2197 同上	—
i-pr	2085	2153*	2270*	2128 2116*	—	2282 2252 2226 中 2202 肩	—
C_6H_5—CH_2—	2180 中 2100 强*	2141*	2265	2140	2088 2103*	—	2037
CH_2=$CHCH_2$—	2180* 2100	—	-	—	2107*	—	2070(Et_2O)
CH_2=CH—	2062*	—	2256 1629	—	-	—	—
C_6H_{11}— (环己基)	2180 2100(强) 2067 2053	—	2255	2130 2121*	2110*	—	—
$CH_3C(=O)$—			2246		2146		2108 1662(C=O)
C_6H_5—	2060	2175*	2278 2260	2150*	2100	2222*	2037
CH_3O—C_6H_4—	2080	—	2250	2142 2120			
Cl—C_6H_4—	2052	—	2275				
NO_2—C_6H_4—	2045($CHCl_3$)	2174	2261	2160(KBr) 2100(弱)	2114(研糊) 2132		2049
NH_2—C_6H_4—	2105	2166					
CH_3—C_6H_4—			2280	2145 2120	2092		

(1) 硫氰酸酯的"$-S-C\equiv N$"不对称伸缩振动为强单峰，而异硫氰酸酯为多重峰(主峰两边有许多肩峰)，主峰波数比硫氰酸酯低 ~40 厘米$^{-1}$，例见表 10-6.

(2) 硫氰酸酯特征峰大多在 2175—2130 厘米$^{-1}$. 由于硫原子直接与氰基相连，硫外围电子移向三键，使 $C\equiv N$ 键比较容易振动，因此 $-S-C\equiv N$ 的波数比一般 $C\equiv N$ 的低. 如 C_6H_5CN 在 2229 厘米$^{-1}$，而 C_6H_5SCN 在 2170 厘米$^{-1}$；甲腈 $CH_3C\equiv N$ 在 2255 厘米$^{-1}$，而 $CH_3-S-C\equiv N$ 的波数在 2141 厘米$^{-1}$. 其它诸化合物详见表 10-6.

(3) 硫氰酸酯峰的相对强度比其它连双键峰稍瘦弱；异硫氰酸酯宽强.

由于溶剂对吸收峰的影响很小，因此可以认为它是以非极性式 (I) 存在，而很少处于极性 $R-\overset{+}{S}=C=\overset{-}{N}$ 式.

硫氰酸酯除了上述特征峰外，在 680 厘米$^{-1}$附近，还有 $C-S$ 伸缩振动峰可供参考.

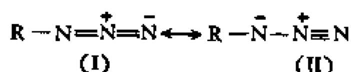
10-9 碳化二亚胺类

此类化合物很少引起人们的注意，它是氨基氰 (cyanamides, $HN=C=NH$) 的取代物，$RN=C=NR$. 不对称伸缩振动峰出现范围较窄，2155—2120 厘米$^{-1}$. 有些化合物在低波数一侧出现分叉现象. 该特征峰特别强，消光系数 ε^a 达 1400，比正常羰基峰强 2.5 倍，同异氰酸酯、异硫氰酸酯一样.

脂肪族与芳香族化合物的吸收峰波数及强度差别很小. 二者唯一的区别在于脂肪族的衍生物是单峰，芳香类的衍生物是二个以上多重峰. 多重峰是芳香环的倍频峰之一与碳化二亚胺基频之间发生费米共振引起的裂分. 具体例子见表 10-6.

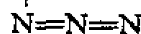
10-10 叠氮化合物

叠氮化合物可用极限式(I)和 (II) 示之.



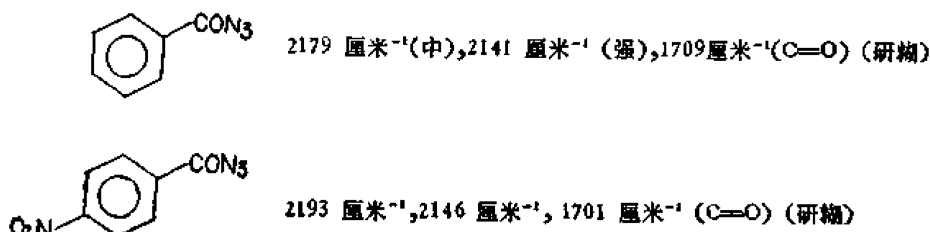
$$R-N=\overset{+}{N}=\overset{-}{N} \longleftrightarrow R-\overset{-}{N}-\overset{+}{N}\equiv N$$
$$\text{(I)} \qquad\qquad \text{(II)}$$

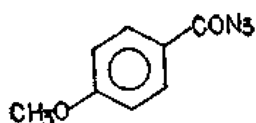
(I) 式占优势. 不对称伸缩振动峰在 2120—2088 厘米$^{-1}$，多数在 2100 厘米$^{-1}$附近. 峰的位置对周围结构的环境变化不敏感，所以比较恒定. 例如 $C_6H_5-CH(N=N=N)-CH_2NO_2$ 同叠氮基



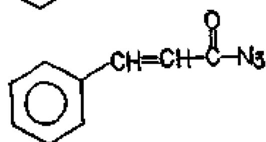
丙酮 ($N=N=N-CH_2COCH_3$) 的特征峰波数相同.

叠氮化合物特征峰大多为尖而强的单峰. 也有少数化合物如苯甲酰叠氮 ($C_6H_5CON_3$) 及其衍生物等为双峰.



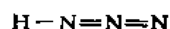
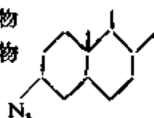


2193 厘米$^{-1}$(弱), 2137 厘米$^{-1}$



2150 厘米$^{-1}$, 2110 厘米$^{-1}$(弱)

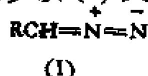
对称伸缩振动峰极弱，位置变动范围较大，在 1350—1170 厘米$^{-1}$. 除少数化合物有报道外，大多不易从图谱中指定. 它的出现表明二个N＝N键的长度是不等的. X光晶体衍射研究叠氮基甲烷二个N＝N键长分别为 1.24 埃和 1.10 埃.

	$\nu_{N=N=N}$ (厘米$^{-1}$) (不对称伸缩振动)	(对称伸缩振动)
叠氮酸 (hydrazoic acid)		
 H－N＝N＝N	2141 (强)	1269 (弱)
叠氮基甲烷(methyl azide)		
 $CH_3-N=N^+=N^-$	2141	1351
其它有机叠氮化合物	2120—2088 (强)	1340—1180 (弱)
无机叠氮化合物	2030	
甾体叠氮化合物 	2100—2090	

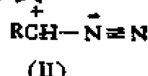
10-11 重氮化合物及重氮盐

10-11-1 脂肪重氮化合物

脂肪族类的重氮化合物大多以 (I) 式或 (II) 式



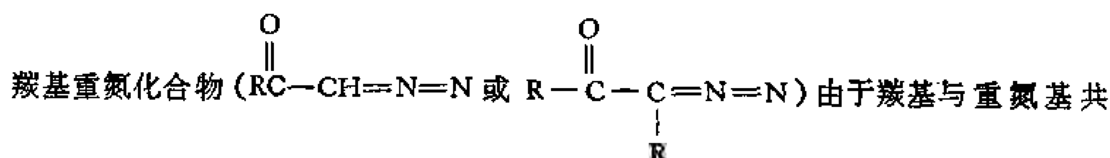
$RCH=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}$ (I)



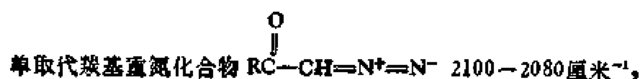
$R\overset{+}{C}H-\overset{-}{N}\equiv N$ (II)

存在. 它们的重氮基特征峰在 2050—2035 厘米$^{-1}$,唯重氮甲烷 $CH_2=N^+=N^-$ 为线形结构，波数略高，在 2101 厘米$^{-1}$、2075 厘米$^{-1}$ (CCl_4) 或 2088 厘米$^{-1}$ (Et_2O).

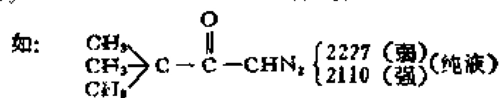
双取代重氮化合物$\left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\rangle C=N=N\right)$的特征峰波数降低至 2030—2000 厘米$^{-1}$. 降低的原因不明，因为按质量效应应该升高才对.

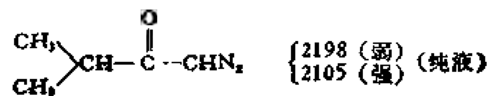


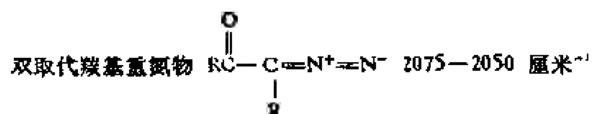
羰基重氮化合物 ($R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=N=N$ 或 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{R}{\underset{|}{C}}=N=N$) 由于羰基与重氮基共轭，羰基吸收峰 ($\nu_{C=O}$) 波数比一般酮低；而重氮基 ($\nu_{C=N=N}$) 趋于三键性质，波数反有所升高.

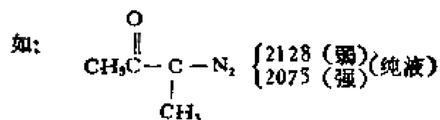


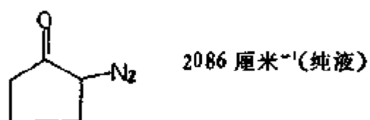
单取代羰基重氮化合物 $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=N^+=N^-$ 2100—2080厘米$^{-1}$,



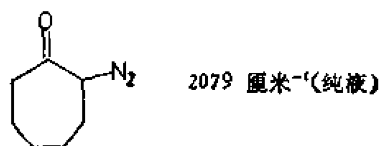








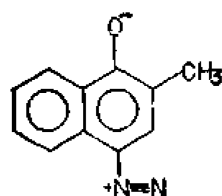




10 11-2 芳香重氮化合物

芳香邻醌重氮物 $\nu_{N\equiv N}$ 在 2135—2090 厘米$^{-1}$

	$\nu_{N\equiv N}$ (厘米$^{-1}$)	$\nu_{C=O}$ (厘米$^{-1}$)
O^-, $\overset{+}{N}\equiv N$:, H_3C, CH_3	2135 和 2180	1637
O^-, $\overset{+}{N}\equiv N$:, t-Bu, t-Bu	2120	1622
$\overset{+}{N}\equiv N$, S, O^-	2095	1625

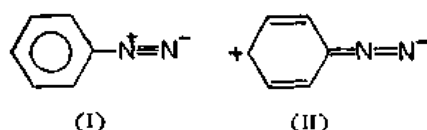


2090　　　　1625

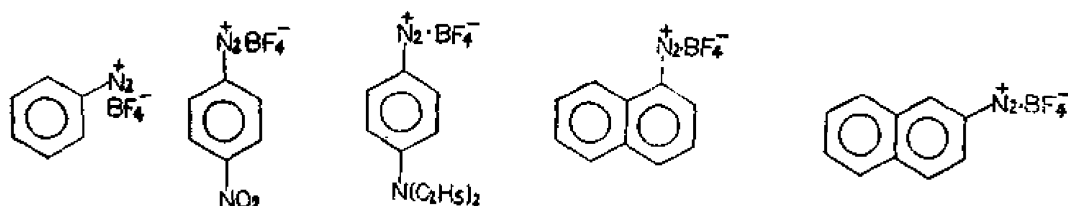
10-11-3　重氮盐

芳香重氮化合物的盐特征峰在 2280—2230 厘米$^{-1}$区。当芳环的邻、对位有吸电子的取代基，II 式贡献减少，波数升高；有强推电子基团则 II 式增多，波数降低至 2173—2014 厘米$^{-1}$。

如

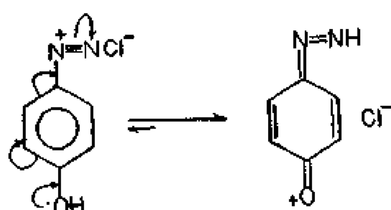


(I)　　　　(II)



$\nu_{N_2^+}$	2283 厘米$^{-1}$ 研糊	2294 厘米$^{-1}$	2247 (弱)厘米$^{-1}$ 2151 (强)厘米$^{-1}$	2262 厘米$^{-1}$	2291厘米$^{-1}$
$\Delta\nu$		+11	−132	−21	+8

酚类的重氮盐类降得更多，$\nu_{N\equiv N}$ 2110 厘米$^{-1}$，因为可以醌类的重氮结构存在。



由上可见重氮化合物的特征峰波数比重氮盐的波数低 200 厘米$^{-1}$左右，故可根据峰的位置，推定其为重氮化合物呢，抑或重氮盐类。例如下列化合物 C_6H_5—CH_2—CH=$\overset{+}{N}$=N—C_6H_5 的吸收峰在 2020 厘米$^{-1}$，表明不是重氮盐，而是共价键占优势的重氮化合物。

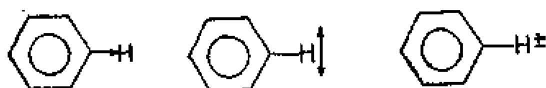
第十一章　芳香化合物

11-1　概　　述

芳香化合物主要指苯及其衍生物．它们在红外光谱中的特征峰来源于二类振动：一类是苯环的═C—H 伸缩振动和弯曲振动；另一类是苯环骨架振动．

1．苯环═C—H 键的振动

以苯环上一个氢为例，有三种振动方式(箭头表示 C—H 键在苯环同一平面内的运动方向，± 号表示垂直于苯环面的运动)：



伸缩振动（$\nu_{=C-H}$）面内弯曲振动（$\delta_{=C-H}$）面外弯曲振动（$\gamma_{=C-H}$）

若是二个氢，上述每一种振动又可分为对称和不对称二种，因此增加为六种振动方式：

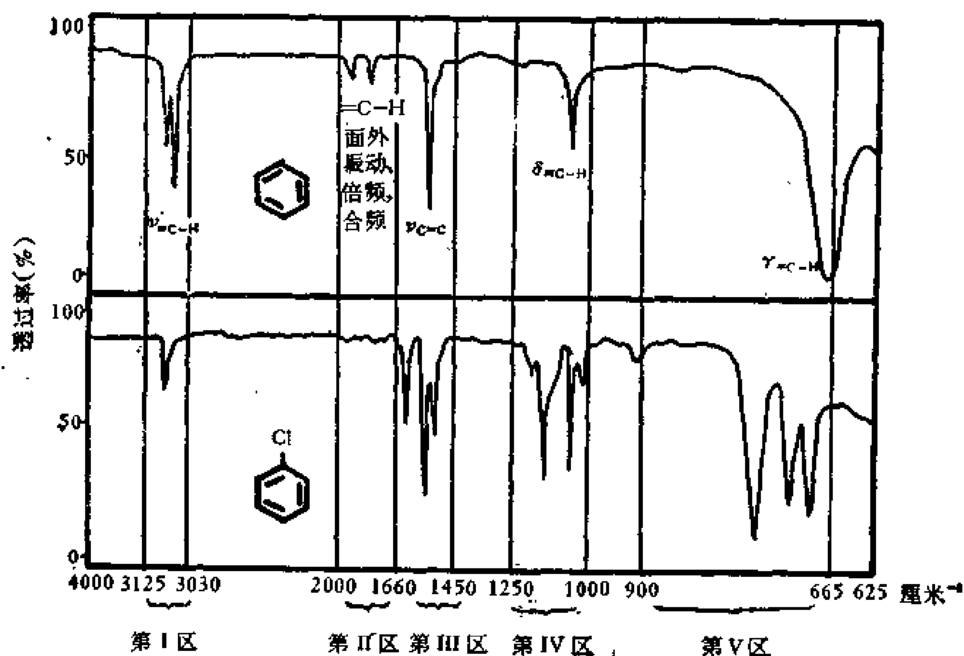
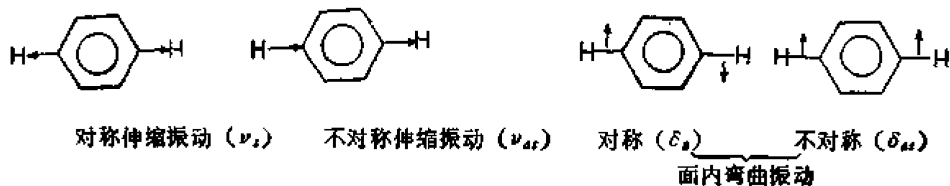
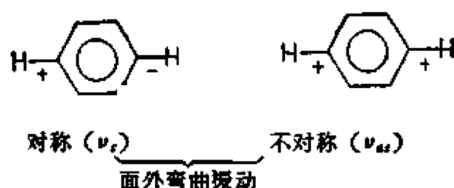


图 11-1　苯和氯苯，纯液



对称伸缩振动（ν_s）　不对称伸缩振动（ν_{as}）　对称（δ_s）不对称（δ_{as}）

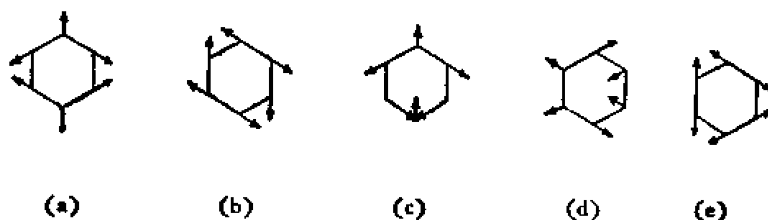
面内弯曲振动



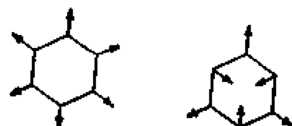
如果苯环上有 n 个氢原子，就应有 $3n$ 种振动方式．其中偶极矩改变大的，吸收峰强．偶极矩变化小的，吸收弱．振动前后无偶极矩改变的就无吸收．由此可知苯环上取代基不同的化合物，峰的多少及强弱各不相同，在光谱中显示出各个化合物的特征性．例如苯和氯苯的光谱(图 11-1)．

2. 芳环骨架振动

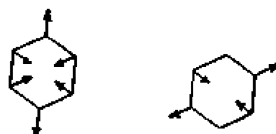
苯环 C═C 伸缩振动吸收峰位于 1600—1450 厘米$^{-1}$．振动方式不同，位置就不同．如 (a) 和 (b) 的振动峰在 ~1585 厘米$^{-1}$．(c) 和 (d) 在 1485 厘米$^{-1}$附近．



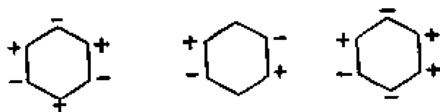
苯环呼吸运动 (ring breathing modes) 在 1000 厘米$^{-1}$附近．



碳-碳键面内弯曲振动在 700—600 厘米$^{-1}$．



碳-碳键面外弯曲振动在 550 厘米$^{-1}$以下．



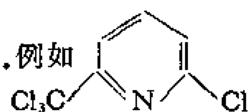
上述各类特征峰出现的位置，可以分归五个区．各区波数范围、峰的强度及其归属等见图11-1．

第四章表 4-7 列有芳香化合物在五个区内的特征峰波数范围及相对强度等．表 4-7 中所列数据对苯的烃类衍生物如甲苯、二甲苯等最适用．如果苯环上有羰基、硝基、SO_2 等电性作用特别强的取代基，由于取代基的电性作用，往往使特征峰的位置及形状发生偏离，尤其是 900—665 厘米$^{-1}$区内取代基定位峰位置变动很大，故此类芳香化合物用其确定芳环的取代方式的可靠性是较差的．

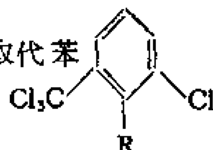
联苯、芳香稠环化合物如萘、蒽和菲等衍生物完全可以将它们视作苯的衍生物．

与苯环骈联的杂环化合物如喹啉、吲哚等也可以当具有不同取代基的苯类衍生物处理。这在相当大的程度上是适用的。

不含苯环的若干杂环化合物如吡啶、嘧啶以及环状共轭烯类也能在若干相同的区内，如3000厘米$^{-1}$以上及1600 厘米$^{-1}$附近二个区出现类似的特征峰，例如



除第1区外，在第II区(2000—1660 厘米$^{-1}$)出现三个与1，2，3-三取代苯类似的吸收峰。在第V区(900—655厘米$^{-1}$)出现二个与1，2，3-三取代苯



十分相近似的峰[分析化学，**4**，281(1975)]。

考察一个化合物是否属于芳香化合物，可分二步进行。首先应考察第I和第III二个区内有无峰出现，以确定分子中有无芳香核。应该注意到分子中如有不饱和碳氢键如烯烃，同样会在3000 厘米$^{-1}$以上出现不饱和碳氢键的伸缩振动峰($\nu_{=C-H}$)。并在1640厘米$^{-1}$附近出现碳-碳双键伸缩振动峰($\nu_{C=C}$)，波数稍高于芳香骨架振动(1600—1450 厘米$^{-1}$)。但只有一个吸收峰，而芳香化合物的骨架振动在此区出现二至四个强弱不等的峰。

如果分子中有烷基，在1470 厘米$^{-1}$和1390 厘米$^{-1}$附近出现C—H弯曲振动。前一峰通常比后一峰强(分叉多的烷基例外)，二峰同时存在，互相呼应，乃为饱和C—H的特征峰，因此不会同芳香骨架峰混淆。

在确定化合物具有芳香核之后，可进一步考察第II和第V二个区内的吸收峰形，以推定苯环取代方式。

第II区(2000—1660 厘米$^{-1}$) 按理可从其峰形推出苯环取代方式(详见11-3节)。遗憾的是该区峰在一般浓度下极弱，并有可能出现其他区内强基频的倍频峰和综合峰，因此需要同第V区(900—665 厘米$^{-1}$)一起考察。后一区的峰吸收强，虽处指纹区，仍不失其在分析图谱上的作用(详见11-6节)。

第IV区(1250—1000 厘米$^{-1}$)因处指纹区，加之吸收较弱，只有在某些特殊的条件下才有参考价值。

下面分述五个区的吸收峰。

11-2 第I区(3125—3030厘米$^{-1}$)吸收峰

芳环=C—H特征峰的确切波数及形状与下列诸因素有关：

苯环上取代基的性质

前已述及，本区如采用高分辨光栅将会出现一系列吸收峰，其中弱的肩峰是1600—1400 厘米$^{-1}$区峰的合频。最强的一个方是来源于=C—H，大多在3075—3030 厘米$^{-1}$。当苯环上有推电子取代基者该峰处于低波数，如甲苯的$\nu_{=C-H}$ 3030 厘米$^{-1}$。吸电子取代基者则在高波数，如硝基苯在3079厘米$^{-1}$。对硝基甲苯升至3110 厘米$^{-1}$。该区峰的相对强度随取代基的 Hammett σ 值递增而递降。

芳香体系

不同的芳香体系在该区吸收峰的位置及数目均不相同．单取代苯在四氯化碳溶液中测定时，将在 3058 厘米$^{-1}$呈三个峰．而稠环体系的芳香化合物为多重峰．萘、喹啉等在 3038厘米$^{-1}$附近出现三个以上峰，其中有强有弱已如前述．

相

检测样品所处物态不同，在本区出现的峰波数亦有所出入．如用氟化锂棱镜，溶液中的波数与固相的相差 10—15 厘米$^{-1}$．为了避免含有羟基或氨基的芳香化合物分子间强氢键产生的宽吸收峰将 $\nu_{=C-H}$ 峰遮住，最好采用稀溶液检测．如果是分子内氢键，虽用稀溶液也无济于事．

芳香═C—H 伸缩振动的倍频出现在 8000—5000 厘米$^{-1}$．必要时可借助此近红外区内有无倍频峰来鉴定化合物中有无芳环的═C—H 成分．

芳香环的不饱和碳氢键（═C—H）伸缩振动吸收峰多数出现在 3125—3030 厘米$^{-1}$．它与饱和烷烃的C—H峰比较容易区分，但与卤化物，三元小环和烯氢及杂芳环上的氢易混淆．今将它们的异同分述如下．

11-2-1 芳香化合物与烷烃的区别

饱和碳氢键伸缩振动峰位于2924厘米$^{-1}$以下，而芳环的═C—H伸缩振动在 3030 厘米$^{-1}$以上，二者之间有一个峡谷以 3000 厘米$^{-1}$为分界线．岩盐棱镜的分光光度计分辨率低，芳环═C—H振动仅在吸收较强的饱和C—H峰左侧 3030 厘米$^{-1}$附近以一个尖而弱的峰或肩峰出现．采用此区分辨率较高的氟化锂棱镜或光栅分光，则芳环的═C—H 在 3070 和 3030 厘米$^{-1}$附近出现二个以上的峰，其中有═C—H伸缩振动及弯曲振动的合频．

饱和卤化物中同卤素同处一个碳上的氢，$X-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$，伸缩振动峰也出现在 3000 厘米$^{-1}$以上，不过此类化合物除了在低于 1500 厘米$^{-1}$地方可能出现C—H键的弯曲振动峰外，在第 III 区（1600—1450 厘米$^{-1}$）不应该出现吸收峰．

三元小环上的氢也在 3000 厘米$^{-1}$以上出现其振动吸收峰．但同卤化物一样，第 III 区内不可能有二个以上的峰．

11-2-2 芳香化合物与烯烃的区别

烯类化合物的双键氢（═C—H）伸缩振动峰虽也在 3000 厘米$^{-1}$以上，但是烯类化合物在 1600 厘米$^{-1}$附近只有 $\nu_{C=C}$ 一个特征峰．芳香化合物在 1600—1450 厘米$^{-1}$ 区至少有二个以上峰，并在第 V 区有明显的定位峰．

11-3 第 II 区（2000—1660 厘米$^{-1}$）吸收峰

此区吸收峰来源于 1000—700 厘米$^{-1}$区芳环═C—H面外弯曲振动的倍频和合频，

吸收强度较基频弱得多．在一般浓度下，除取代基小的简单苯类外，很难得到强而清晰的图谱．因此要想利用此区确定苯环取代方式，必须提高测试样品的浓度．这样做也会带来一些不良后果，因为浓度一大，其他基团的倍频峰或合频峰相应增强，有可能导致错误．为此最好同第V区峰结合起来分析．

纯液体样品用0.1毫米厚的吸收池．固体样品配成10%浓度的四氯化碳溶液，用1.0毫米厚的吸收池，在双光束仪器上测试，以抵消溶剂本身的吸收．

此区峰在拉曼光谱中较强，必要时可用它来确定．

Young 等 [*Anal. Chem.*, 23, 709(1951)] 早年研究各种不同取代类型的芳香化合物的红外光谱，发现2000—1660厘米⁻¹区吸收峰图谱基本上反映苯环上取代基数目(单取代、双取代…)和取代基位置(邻位、间位和对位等)的特征，因此可以根据该区峰的数目和形状确定苯环的取代类型．图11-2为各种不同取代类型的苯环在此区的典型吸收峰型．不仅对苯的衍生物适用，而且对所有芳香化合物，以及一些杂环化合物几乎都适用．不过应该注意到所有峰的位置及形状与每个具体化合物不可能完全吻合，只能大体上相同．今举几种不同取代基和取代方式的化合物为例说明之．

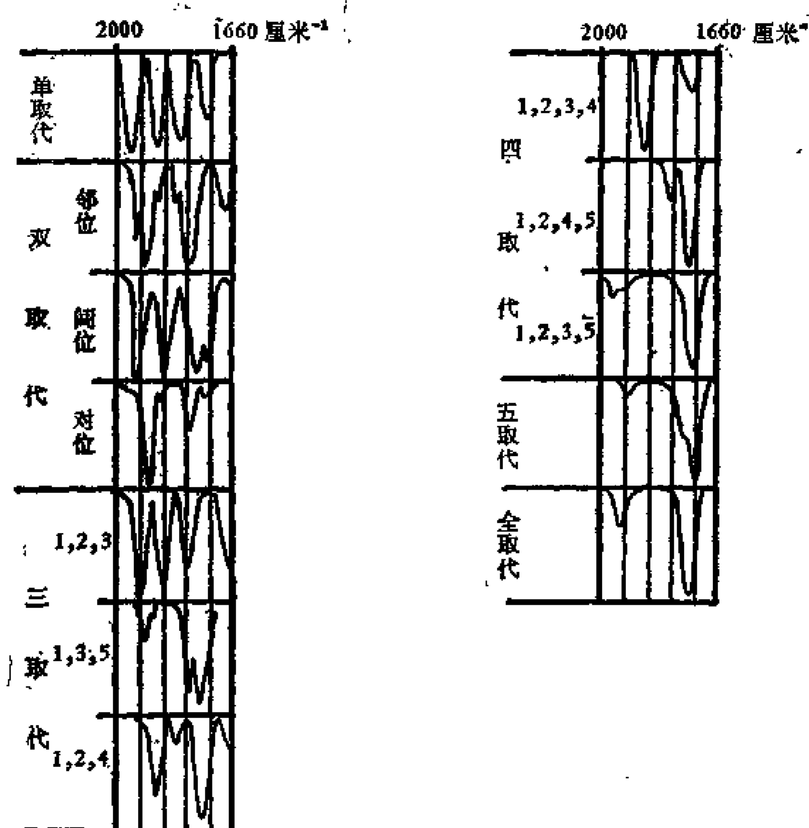


图11-2　第II区(2000—1660厘米⁻¹)内不同取代方式的苯的吸收峰形

11-3-1　单取代芳香化合物

单取代芳香物在第II区的典型图为四个峰．峰的强度从高频至低频依次递降(图11-2)．但甲苯、苯酚、氯苯、硝基苯和乙烯苯等在第II区的吸收峰(图11-3)，只有甲苯无论是峰的位置，还是相对强度均符合典型图；其余四个化合物都有不同程度的出入．苯酚低波数峰反比中间峰强，而且四个峰的位置齐向低波数移动．氯苯不仅吸收强度不符，而且

在 2000 厘米$^{-1}$以上多出一个峰．硝基苯相差更大，原因在于硝基同苯核共轭，使第Ⅴ区的═C—H面外弯曲振动峰位置产生变动，它在第Ⅱ区的倍频和合频当然也就随之变化．由此得出结论，凡是电性作用强的取代基如 NO_2，COOH，COOR，COCl，$—OCH_3$ 等能使第Ⅴ区芳环定位峰异常者，2000—1660 厘米$^{-1}$区的峰形大多就与典型图不符．乙烯苯因乙烯基在 910 厘米$^{-1}$有一个强吸收峰，倍频恰好在 1818 厘米$^{-1}$，使该处峰加强，因而与典型图有出入．好在它只是单纯的叠加，因此不难分析和辨认．如果不是重叠，就会给分析工作造成较大的麻烦．

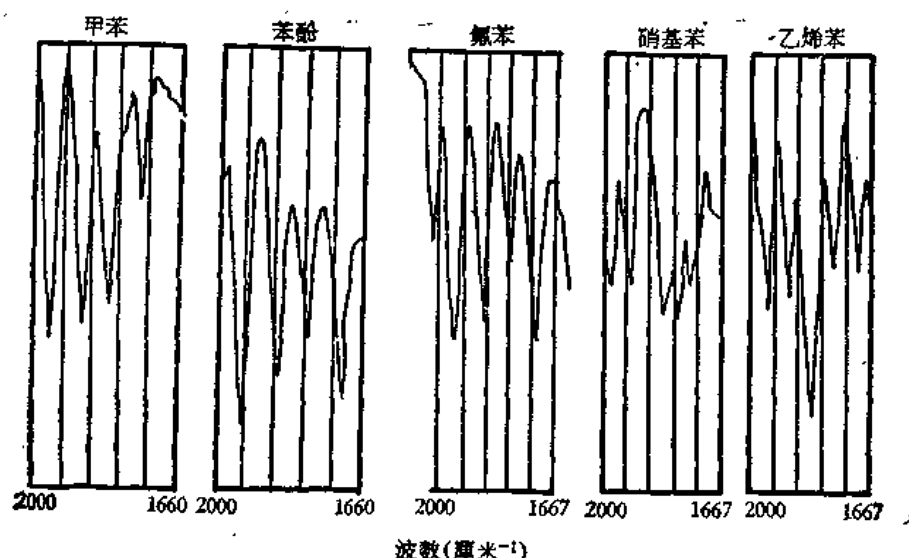


图 11-3 五个单取代苯(甲苯、苯酚、氟苯、硝基苯和乙烯苯)在 2000—1660厘米$^{-1}$区吸收峰形

11-3-2 多取代芳香化合物

以双取代和四取代化合物规律性最强．在单取代化合物中对峰形影响显著的取代基(如硝基)，当引入烃基等其他取代基后，影响变小．如硝基苯与单取代典型图完全不同(对比图11-2 和 11-3)．但硝基甲苯或硝基二甲苯同双取代和三取代典型图基本相同．

1,2,3,4-和 1,2,3,5-四取代苯，苯核上只有二种氢，因此只有二种═C—H面外弯曲振动 (H_a 和 H_b)，产生二个倍频(2a，2b)和一个合频 (a + b)，其中二个出现在本区内．

1,2,4,5-四取代芳香化合物只有一种═C—H面外弯曲振动峰，位于 870 厘米$^{-1}$，因此只有一个倍频峰出现在本区 1740 厘米$^{-1}$处．由此可见取代对称性高的分子本区吸收峰数目少，如对位取代、1,3,5-三取代和 1,2,4,5-四取代芳香化合物均只有一个强吸收峰．双取代衍生物中，对位取代的峰比邻、间位的少，大体上与 1,2,3,4-四取代苯一样，二者只是峰的位置有所不同而已 (见图 11-2)．

在双、三和四取代芳香化合物中，峰的形状偶而会出现明显的分裂，但峰的位置基本不变．故此同典型图对比时，峰的位置比峰的形状重要．

同理，苯核上取代基增多，苯环上氢减少，导致本区内峰形简化，特征性降低．如五取代化合物本区峰的数目远比单取代化合物少 (图 11-2)．因此五取代和六取代芳香化合物的图形只有同其他取代基少的典型图对比，才有意义，单独靠它确定芳环的取代类型是极不可信的．

11-3-3 含羰基的芳香化合物

由于羰基的强吸收峰出现在 1820—1650 厘米$^{-1}$，势必将该区内倍频和合频弱吸收峰部分或全部盖住，无法予以区别。因此第 II 区峰对羰基芳香衍生物并无实用价值。

11-3-4 二个以上环骈合的芳香化合物

基于骈环化合物各个环的取代方式不同，2000—1660 厘米$^{-1}$区的图谱是加合的，很难作鉴定取代类型之用。

11-4 第 III 区 (1600—1450 厘米$^{-1}$)吸收峰

这个区的吸收峰是由苯环 C═C 键整体的伸缩振动产生的，所以又称芳香骨架振动特征峰。绝大多数芳香化合物均在此区出现二到四个强度不等而尖锐的峰。见前图 11-1 中氯苯的红外光谱。

此区吸收峰可分成二组：第一组以 1600 厘米$^{-1}$附近的峰为主峰，1580 厘米$^{-1}$附近的峰为副峰。第二组以 1500 厘米$^{-1}$ 附近的峰为主，1450 厘米$^{-1}$为副。主峰具有高度特征性，结合 3000 厘米$^{-1}$附近芳香碳氢键伸缩振动峰，是确定分子中是否有苯核的依据。苯分子 (图 11-1) 对称性高，振动引起的偶极矩改变小，所以 1600 厘米$^{-1}$附近的主峰测不出，只能见到 1500 厘米$^{-1}$处第二组的主峰。苯环上有取代基后，二个主峰发生蜕变，出现副峰，由于相对强度变化很大，有的峰测不出，因而有些芳香化合物少于 4 个峰。此区吸收峰的强度主要取决于苯环偶极矩变动大小，故与取代基电性和取代方式有关系。

下面扼要介绍苯核取代方式不同和取代基电性不同引起的二组峰位置与强度变动情况。

第一组主峰：大部分芳香化合物出现在 1625—1575 厘米$^{-1}$。单取代苯类骨架振动有偶极矩的改变，故主峰必然出现在 1600±5 厘米$^{-1}$。极性小的取代基如烷基，偶极矩变化小，该峰弱。吸电子基或推电子基随其极性增大，峰的强度也加大。它与取代基的 Hammett σ 绝对值成正比，对比图 11-4 之 1,2 与 6,7。

双取代的芳香化合物该峰起源于取代基以相反方向移动，引起分子偶极矩改变产生的吸收，因此取代基电性相同，分子对称的，此峰很弱，如对位二甲苯类只出现第二组峰，见图 11-4 之 5。分子对称性差的如间二甲苯，～1600 厘米$^{-1}$峰较强见图 11-4之4。若是取代基电性相反，该峰格外的强，例如对羟基苯乙酮 1600 厘米$^{-1}$峰的强度超过羰基吸收峰(图 11-4 之 11)。氨基取代的芳香化合物 NH_2 弯曲振动峰 (1615 厘米$^{-1}$)与此峰重叠，不易分辨。

第一组副峰：处于 1600—1560 厘米$^{-1}$，多数在 1580 厘米$^{-1}$附近。它由主峰分裂而来，在大多数化合物中较主峰弱，常是主峰边上的一个弱肩峰。非极性取代基的芳香化合物，此峰极弱。共轭的芳香体系如苯甲酰类或骈环芳香化合物，由于分子中 π 电子云非定域，分子偶极矩变化大，此峰强度剧增，主副峰变成一对尖峰。凡是出现这种现象，可以视作共轭芳香体系的信号 (图 11-4 之 12)。

第二组主峰在 1500 厘米$^{-1}$附近。多数化合物此峰均与其副峰 (～1450 厘米$^{-1}$) 同时

出现．对位取代的芳香化合物此峰起源于取代基以相同方向振动产生的偶极矩变化，因此当二个取代基电性相同时，峰加强，见图 11-4 之 5,8．电性相反，σ 值又相近者，此峰减弱，甚至消失，见图 11-4 之 11．

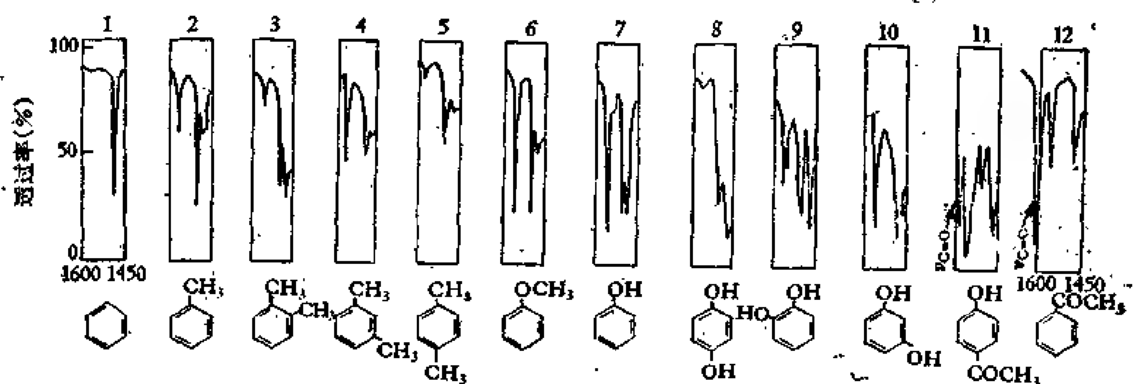


图 11-4　芳香化合物第 III 区（1600－1450 厘米$^{-1}$）由于取代方式和取代基电性不同引起的峰位置与强度的变化

第二组副峰在 1450 厘米$^{-1}$，通常均较强．由于 CH_2 弯曲振动峰也在此区，容易混淆，因此只有不含烃基的芳香化合物才能肯定它．

凡是第一组峰向高波数移动，而第二组峰保持不变者，多半是取代的萘和喹啉等多环芳香化合物．在多环芳香化合物中键较固定，因此不是所有的键均等长的，二组峰范围变宽，第一组峰略向高波数移．

杂环化合物如吡啶、嘧啶等也在1600 厘米$^{-1}$附近出现一组与芳香苯环相似的吸收峰，同时在 3000 厘米$^{-1}$附近（＜3.3 微米）有不饱和的═C－H 伸缩振动峰，因此区别杂环化合物较为困难．

环辛四烯不属于芳香化合物，可是它在 3030 厘米$^{-1}$和 1639 厘米$^{-1}$处同样有吸收峰．当然它与相同分子式的乙烯苯在 1600—1450 厘米$^{-1}$区的峰形是完全不同的．

酰胺类的几个特征峰：ν_{C-N} 1695—1585 厘米$^{-1}$；$\nu_{C=O}$ 1695—1615 厘米$^{-1}$．$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-$ 反式氢的倍频（1540 厘米$^{-1}$）和 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-$ 顺式氢倍频（1430 厘米$^{-1}$）也都出现在第 III 区．

硝基化合物的 NO_2 不对称伸缩振动峰位于 1565 厘米$^{-1}$附近，是一个强胖的峰，同时它在1390 厘米$^{-1}$伴有一个稍弱的峰．

此外含双键、氨基和铵盐等基团的芳香化合物，它们的特征峰也都出现在芳香骨架振动区，有可能将芳香环的一个或几个特征峰遮住，增加鉴别的困难．

芳香的 β-双酮羰基吸收峰移到 1665—1560 厘米$^{-1}$，吸收特强，将芳香环的骨架振动第一组峰掩没．

醌类化合物在 1665—1430 厘米$^{-1}$也出现类似芳香骨架振动的多重峰．

以上谈到的一些例子增加了判别芳香骨架振动峰的疑难．但总的来说，此区峰的特

征还是比较强的，用于确定化合物是否具有芳香性值得重视。必要时可以改变测试相，由溶液改为石蜡糊等观察峰的移动情况。如果是芳香骨架振动峰，由于它不受相的影响，保持不动。

11-5 第 IV 区 (1250—1000 厘米$^{-1}$)吸收峰

芳香环的面内弯曲振动吸收峰出现在本区。只要有取代基的苯环均在此区有一系列弱而尖的特征峰。取代基是极性基团，则吸收加强。峰的确切位置也与苯环的取代方式有一定的关系。但因其吸收较弱，又处于指纹区，容易与其它来源的吸收峰发生重叠，尤其是有机化合物一般均具有C—C，C—O等单键，它们的振动峰也出现在此区，因此在实际应用上并无多大价值，只能结合第 I，II 和 V 区的特征峰一起分析，在某些情况下能起辅助的作用(详见图 11-6)。

11-6 第 V 区 (900—665 厘米$^{-1}$)吸收峰

900—665 厘米$^{-1}$区较强的吸收峰是由苯环上的碳氢键作面外弯曲振动产生的。它的位置取决于环上相邻氢的数目，故为芳环取代类型的强特征峰，可称"定位峰"。

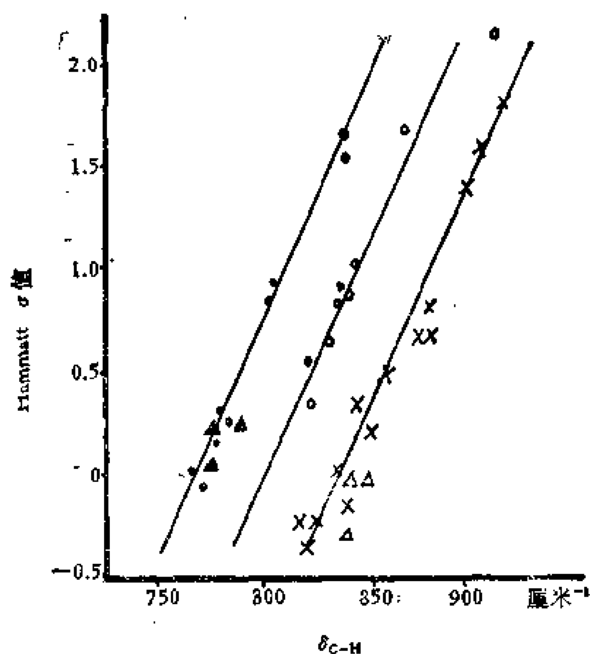


图 11-5 芳环的C—H面外弯曲振动波数与取代基的 Hammett σ 值之间的线性关系
●芳环上三个相邻氢的 δ_{CH}； ▲卤素取代芳环上三个相邻氢的 δ_{CH}； ○芳环上二个相邻氢的 δ_{CH}； ×芳环上孤立氢的 δ_{CH}； △卤素取代的芳环上孤立氢的 δ_{CH}。

苯环上相邻氢越少，面外弯曲振动的波数就越高。如五取代苯核只有一个芳香氢，它的吸收峰高至 900—860 厘米$^{-1}$，有的低至 800 厘米$^{-1}$。有相邻氢时，如 1,2,3,4-四取代苯，移往低波数 860—800 厘米$^{-1}$。有三个相邻氢时，移至 810—750 厘米$^{-1}$。具有四到五个相

邻氢的苯核，定位峰处于最低波数区，770—735 厘米⁻¹. 由此可见，借此区吸收峰的确切位置．可推断芳环上取代基的相互位置．但要提醒的是取代基越多，此区数据的可靠性越差．换言之，确定单取代苯比四或五取代的可信性高．

如果此区吸收峰在鉴定上发生困难时，可结合第 II 区，2000—1660 厘米⁻¹吸收峰形考虑之．

芳环的C—H面外弯曲振动波数还与取代基的 Hammett σ 值有线性关系，见图 11-5．它不受质量效应的影响．除卤素取代基之外，符合的程度相当令人满意．

吸收峰的强度也与苯环上氢原子的数目有关．苯核上氢越少，吸收越弱，如五取代的芳香化合物与 1,3,5-三取代芳香物中虽均是孤立氢，但前者仅一个芳氢，而后者有三个，因此前者特征峰强度比后者弱．

此区强的特征峰可用于邻、间和对位异构体混合物的含量测定 [*Anal. chem.*, **23**, 1510 (1951) 报道了邻、间、对位氯溴苯和氯苯四个混合物的含量分析]．

为了便于分析该区图谱，今将芳环═C—H面内和面外弯曲振动特征峰波数范围及相对强度列于图 11-6．

面内弯曲振动　面外弯曲振动

1230 1200 1100 1000 900 800 700 600 厘米⁻¹

孤立芳香氢键面外弯曲振动吸收峰　M
二个相邻芳环氢　S
三个相邻芳环氢　S　M
四个相邻芳环氢　S
五个相邻芳环氢　S　S
五取代苯　W　M
四取代苯 (a) 1, 2, 4, 5 (b) 1, 2, 3, 5　M
(c) 1, 2, 3, 4　S
三取代苯 (a) 1, 3, 5　S　M
(b) 1, 2, 4　W W W W W　M S
(c) 1, 2, 3　W　S　M
二取代苯 (a) 1, 2 (邻位)　W W W W　S
(b) 1, 3 (间位)　W M　M S M
(c) 1, 4 (对位)　W W W　S
单取代苯　S　S

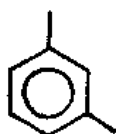
图 11-6　芳香环═CH 面内、面外弯曲振动峰波数范围及相对强度 S (强)；M (中强)；W (弱)；白框 (可变)．

11-6-1　孤立氢的芳香化合物

苯环上孤立的═C—H键面外弯曲振动峰多数在 900—860 厘米⁻¹区，少数低至 800 厘米⁻¹．吸收强度与苯环上孤立氢的数目成正比．五取代的芳香环特征峰比其它取代形式的要弱，仅为中等强度．

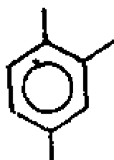
具有孤立芳香氢的苯环衍生物，取代方式有五种：

(1) 1,3-双取代



δ_1 900—860 厘米$^{-1}$(中)孤立氢；
δ_2 810—750 厘米$^{-1}$(强)　｝三个相邻氢.
δ_3 725—680 厘米$^{-1}$(中强)

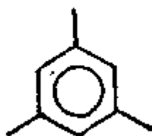
(2) 1,2,4-三取代



δ_1 900—860 厘米$^{-1}$(中)孤立氢；

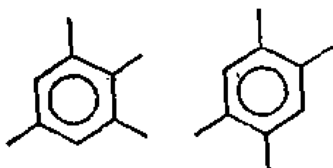
δ_2 860—800 厘米$^{-1}$(强)二个相邻氢.

(3) 1,3,5-三取代



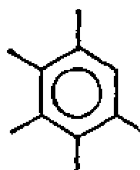
δ_1 865—810 厘米$^{-1}$(强)有时分裂；
δ_2 730—675 厘米$^{-1}$(中强).

(4) 1,2,3,5 和 1,2,4,5-四取代



δ 875—860 厘米$^{-1}$(中强).

(5) 1,2,3,4,5-五取代



δ 875—860 厘米$^{-1}$(中).

11-6-2 二个相邻氢的芳香化合物

二个相邻氢的特征峰波数较之上述孤立氢低，位于 860—800 厘米$^{-1}$，而且大多数烷基取代的芳香化合物峰出现在低波数一边(800 厘米$^{-1}$).

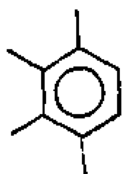
吸收强度比上述孤立氢的峰高．总之取代基少，相邻氢增多，特征峰往低波数移，吸收也随之加强．

(1) 1,4-双取代



δ_1~800 厘米$^{-1}$(强)；
δ_2 750—675 厘米$^{-1}$区无强峰，偶而有弱峰出现，此乃与其它取代苯尤其是与间位取代苯和 1,3,5-三取代苯不同之处.

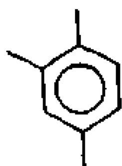
(2) 1,2,3,4-四取代



δ~800 厘米$^{-1}$(强).

(3) 1,2,4-三取代 δ_1 900—860 厘米$^{-1}$(中-弱),来自孤立氢;

δ_2 ~800 厘米$^{-1}$(强),来自相邻氢.

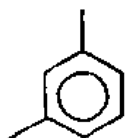


11-6-3 三个相邻氢的芳香化合物

苯环上有三个相邻氢时,同时出现二个特征峰: 一个在 810—750 厘米$^{-1}$,为强峰, 多数在 780 厘米$^{-1}$附近. 另一个在 725—680 厘米$^{-1}$,中或弱峰. 位置变动较大,从不以强峰出现为其特征. 所以此峰虽与单取代苯的第二特征峰(695 ± 15 厘米$^{-1}$)位置相同, 但强度差别很大,单取代苯总是以强峰出现.

具有三个相邻氢的骈环芳香化合物均可在 810—750 厘米$^{-1}$见到强特征峰.

(1) 1,3-双取代

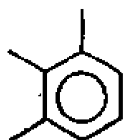


δ_1 900—860 厘米$^{-1}$(中),孤立氢;

δ_2 860—750 厘米$^{-1}$(强),三个相邻氢;

δ_3 725—680 厘米$^{-1}$(中),芳香骨架面外振动

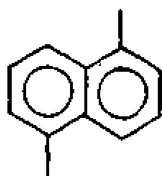
(2) 1,2,3-三取代



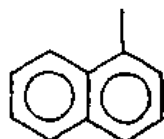
δ_1 810—750 厘米$^{-1}$(强),三个相邻氢,绝大多数化合物在 780 厘米$^{-1}$附近;

δ_2 725—680 厘米$^{-1}$(中),芳香骨架面外振动.

(3) 骈环化合物



δ ~790 厘米$^{-1}$(强),三个相邻氢;



δ_1 ~790 厘米$^{-1}$,三个相邻红;

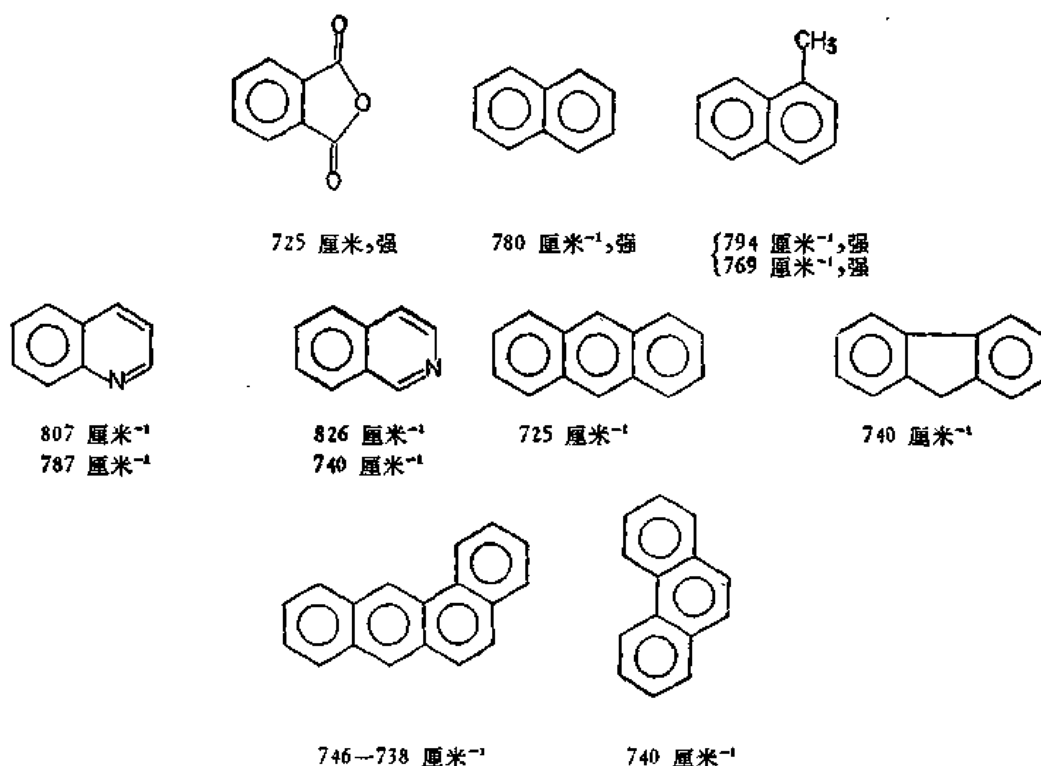
δ_2 770—735 厘米$^{-1}$,四个相邻氢.

11-6-4 四个相邻氢的芳香化合物

四个相邻氢的苯核在 770—735 厘米$^{-1}$出现强吸收峰. 与单取代苯核的特征峰近似, 因此四或五个相邻氢的苯核仅靠本区峰无法区分,必须同时在 710—690 厘米$^{-1}$ 区无吸收峰时才能肯定 770～730 厘米$^{-1}$ 处的峰是邻位双取代苯核的特征峰, 否则就是单取代苯核. 由此可见在一个既有单取代, 又有 1,2-双取代苯核的多环化合物中要想准确地推定核上的取代方式是比较棘手的.

上述波数在邻苯二甲酸酐、萘和喹啉等骈环化合物中也是适用的,只是范围稍宽. 煤

焦油中所含的致癌物稠环烃类相当大部分具有1，2-双取代苯核的芳香化合物特征峰（750±10厘米$^{-1}$）.

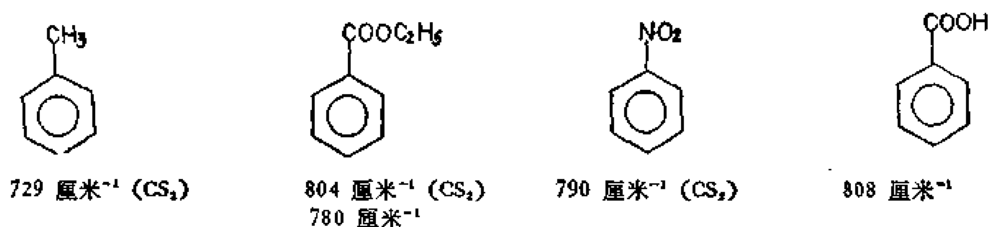


该区峰是加和性的，故在骈环化合物中，如以萘类为例有一个无取代基的A环，它就应该有1，2-双取代的吸收峰，将其从本区中剔除后，就可以根据余下的峰确定B环上的取代方式． 如果苯骈环的各个环上均有取代基，取代方式又不一样，本区吸收峰就很复杂，难于作出判断，使用不当反会导致错误．

11-6-5 五个相邻氢的芳香化合物

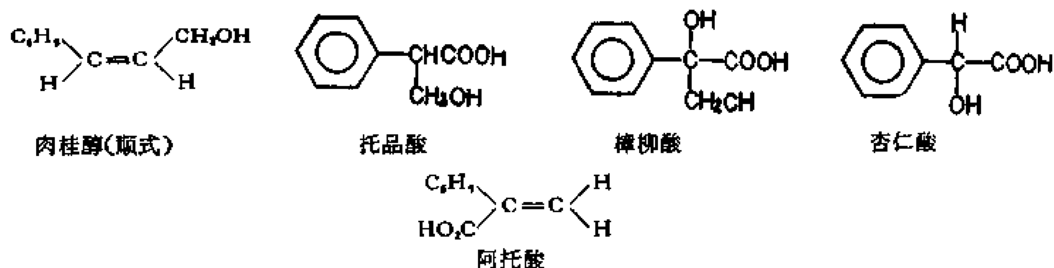
有五个相邻氢的苯核大多数在750±20厘米$^{-1}$和695±15厘米$^{-1}$二个区内同时出现强吸收峰．

（1）750±20厘米$^{-1}$峰来源于芳环═C—H面外弯曲振动，为该区内最强的吸收峰，是单取代苯核的主要特征峰． 因此虽有一些化合物越出此范围(见下列化合物)，还是容易识别的．



在一些单取代的苯类衍生物中，该峰出现裂分现象．例如反式肉桂醇是一个强峰；顺式肉桂醇由于空间的干扰，分裂成几个小峰． 又如下列诸有机酸均在733厘米$^{-1}$和699

厘米$^{-1}$处呈尖强峰，但与双键共轭的阿托酸却出现分裂。



肉桂醇(顺式)　托品酸　樟柳酸　杏仁酸

阿托酸

(2) 695±15 厘米$^{-1}$是芳香骨架面外弯曲振动产生的吸收峰。凡是此区无峰表明测试样品中无单取代苯核。但是此区虽有峰而在 750±20 厘米$^{-1}$区无峰者同样表明无单取代苯核，因此这个峰是确定单取代苯的必要条件，但不是唯一条件。

与 1,2-双取代苯核的区别：1,2-双取代苯核的强特征峰与单取代苯核高波数峰，750±20 厘米$^{-1}$基本上相同的。二者的唯一区别在于前者在低波数 695±15 厘米$^{-1}$处无吸收峰，而单取代苯核在该区必须有强吸收峰。

与间位取代和三取代苯核的区别：间位取代和 1,3,5-及 1,2,3-三取代苯核虽然同单取代苯一样在 700 厘米$^{-1}$ 前后范围内也有吸收峰，但是它们在高于 700 厘米$^{-1}$的波数(～800 厘米$^{-1}$)处还有吸收峰。而单取代苯除少数衍生物外，绝大多数恰好相反，在低于 700 厘米$^{-1}$波数即 695 厘米$^{-1}$附近有吸收峰。

上面谈到的各种取代方式的特征峰范围主要指芳香烃类衍生物。取代基电性不同，变动较大。

不影响特征峰的取代基：卤代苯的特征峰遵循上述规律，也许是由于卤素对苯环碳上电荷密度的改变不如其他电性基团大的缘故。

醚基取代的苯类，酰胺，$C\equiv N$，$-N=C=O$，$-S-C\equiv N$和$-\overset{+}{N}\equiv N$等取代基对 910—665 厘米$^{-1}$峰的影响不大。

对特征峰干扰较大的取代基：羟基虽然对定位峰位置的改变很小，但在 910—665 厘米$^{-1}$区会多出若干个来历不明的中到强的吸收峰。

氨基因其仰动吸收峰在 835—625 厘米$^{-1}$呈山坡状宽峰，会将部分定位特征峰埋没。

硝基及其它强吸电子基往往使特征峰向高波数移 30 厘米$^{-1}$。多硝基化合物往往越出规定范围。例如单取代苯特征峰是 760—740 厘米$^{-1}$，而硝基苯在 790 厘米$^{-1}$。孤立氢特征峰在 900—860 厘米$^{-1}$，而 1,3,5-三硝基苯高至 920 厘米$^{-1}$。

羧基、酸酐、酯基、酰氯、醛和酮等羰基与苯环共轭后，在改变特征峰位置的同时，往往多出若干吸收峰，使上述规律性受到一定程度的破坏。醛基的影响略逊于酮基和硝基，唯独酰胺基没有上述干扰。

SO_2，$P=O$ 和 P 等直接连在苯环上，同样对特征峰有影响。

不同极性的取代基处于对位时，如对氨基苯甲酸，在 910—665 厘米$^{-1}$区出现多重峰。

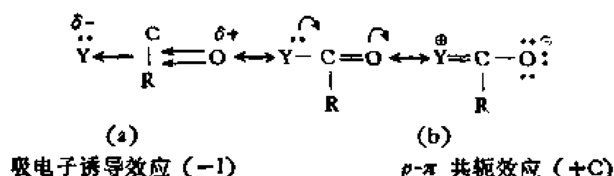
第十二章　羰基化合物

12-1　概　　述

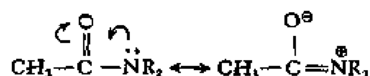
含羰基官能团的化合物在有机化学、天然化学和药物化学中都是比较多见的，诸如酸酐、酰氯、酯、酮、醛、羧酸和酰胺等．天然界各种黄酮类、香豆素和醌类等种类也十分繁多．它们的羰基伸缩振动峰位置互不相同，从大量数据中发现它与周围环境密切相关，其中电性因素和立体因素是主要的．同时也受某些物理因素如质量、键角和振动偶合等影响．因为这些作用都是使羰基化学键的电荷增多或减少，从而改变羰基键力常数，根据虎克定律振动频率随之改变．另外相、溶剂极性和氢键等同样对羰基有相当大的作用．所以每一个化合物中的羰基峰位置是受以上多种因素综合作用的结果．下面就各种物理、化学因素分别予以讨论．

1．羰基碳上取代基的电性效应

直接连在羰基碳上的取代基的电性对 $\nu_{C=O}$ 的影响是至关重要的，因为它涉及到羰基键上电荷的分布，从而改变键力常数，使伸缩振动频率发生明显的变化．



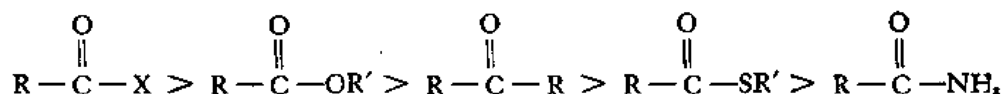
以酮（$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$）为比较的标准，当R之一被电负性强的基团（Y）取代后，由于Y的吸电子诱导效应(以−I符号表示)，羰基的电荷移向Y基团（a式），C=O键缩短，力常数增加，$\nu_{C=O}$ 波数升高，Y的电负性越强，$\nu_{C=O}$ 波数越高．例如乙酰氯分子中氯原子的强−I效应，使 $\nu_{C=O}$ 波数高于酮．电负性比氧弱的原子，孤电子对通过 p-π 共轭(以+C符号表示)转移到羰基氧上去，形成极限式（b），C=O趋于单键的性质，力常数降低，伸缩振动频率移往低波数．例如酰胺由于+C效应，$\nu_{C=O}$ 波数低于酮．酯类化合物中氧原子−I>+C，



所以酯羰基波数比酮的波数高．但在硫醇酯中，硫原子的电负性不及氧强，+C > −I，因此硫醇酯的 $\nu_{C=O}$ 波数反而比酮低．

其它基团如 C_6H_5—，C=C，R_2N—或 $\overset{\ominus}{O}$—等均有利于羰基的共轭，因此含这类基团化合物中的羰基也都向低波数区移．苯环由于它的芳香性，与C=O共轭的趋势比双键少，因此峰的移动幅度较小，约 20—60 厘米$^{-1}$．综上所述移动方向和幅度取决于化合物

中“Y”电负性的强弱，是与H—Y酸度一致的：HCl > HOR > HO—H > H—NH_2。具体数据列于表 12-1。



$$\mathrm{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X > R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' > R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R > R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SR' > R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2}$$

表 12-1　各类羰基峰位置、移动幅度及 pK 值 ($\nu_{C=O}$ 误差 ±10 厘米$^{-1}$)

	RCOY	$\nu_{C=O}$ 厘米$^{-1}$	(微米)	$\Delta\nu$ 厘米$^{-1}$	pK/H—Y[1]	注
−I ↑	R—C(=O)—Cl	1820	(5.49)	+100	~0—4	
−I	R—C(=O)—O—C(=O)—R	1790	(5.59)	+70	~5	$\nu_{C=O}$ 是 ν_1 1820 和 ν_2 1750 厘米$^{-1}$ 的平均值
−I	R—C(=O)—O—Ar	1750	(5.71)	+30	~10	
−I ↓	R—C(=O)—O—R′	1740	(5.75)	+20	~15	
	R—C(=O)—R 及 RCHO	1720	(5.80)			
+C ↓	R—C(=O)—O—H	1710	(5.85)	−10	~20	
+C	R—C(=O)—S—R′	1690	(5.92)	−30		
+C	R—C(=O)—NH_2	1680	(5.95)	−40	~30	
+C	R—C(=O)—NR_2	1650	(6.06)	−70	—	
+C	R—C(=O)—$O^{\ominus}$	1600	(6.25)	−120	—	

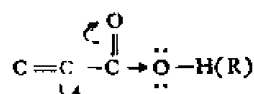
1) 为 RCOY 化合物中相应于 HY 的 pK 值。

在同一分子中无论是诱导效应还是共轭效应都具有加和性。例如碳酸酯由于羰基双侧均有电负性氧，它所受到的诱导效应要比一般酯大一倍，因此 $\nu_{C=O}$ 波数比一般酯高 20 厘米$^{-1}$。同理，过氧酯的波数也比较高，见表 12-2。

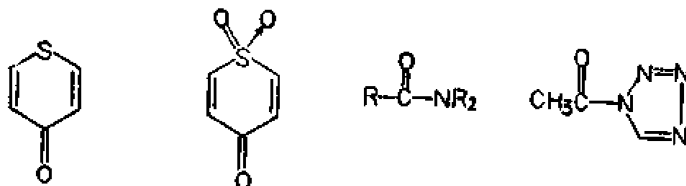
表 12-2　不同取代基的酯分子中羰基吸收峰位置(厘米$^{-1}$)

类　型	R—C(=O)—OR′	R—O—C(=O)—OR	R—C(=O)—O—O—R
$\nu_{C=O}$	~1740	~1760	~1765
$\Delta\nu$		+20	+25

若是诱导效应和共轭效应交叉作用于羰基上，就互相抵消。如 α,β-不饱和酸或酯，氧原子和双键分处羰基二边，因此它同酮相比，$\nu_{C=O}$ 波数移动很小。



同一电负性原子究竟是以诱导效应为主，还是以共轭效应为主，视其在化合物中的环境而异．如γ-硫代吡喃酮的羰基波数低的原因是因硫原子上孤电子对通过双键共轭

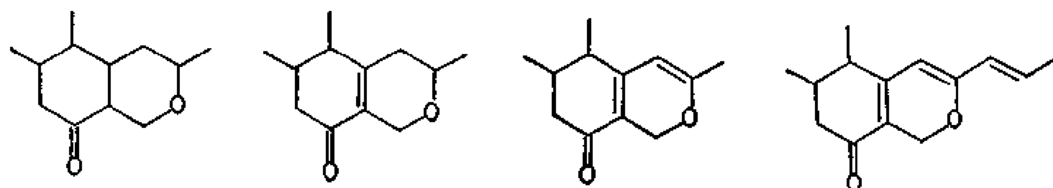


$\nu_{C=O}$ 1600 厘米$^{-1}$　1667 厘米$^{-1}$　1650 厘米$^{-1}$　1790 厘米$^{-1}$

到羰基氧上之故．而在砜中，硫原子非但不供出电子，反而起强吸电子的作用，使$\nu_{C=O}$升高．又如酰胺分子中氮原子以共轭为主，故$\nu_{C=O}$比酮低．但是N-乙酰四氮唑中的羰基波数远远高出酮，此乃四氮唑杂环为一共轭系统，与羰基竞争酰胺氮原子上孤电子对的结果．

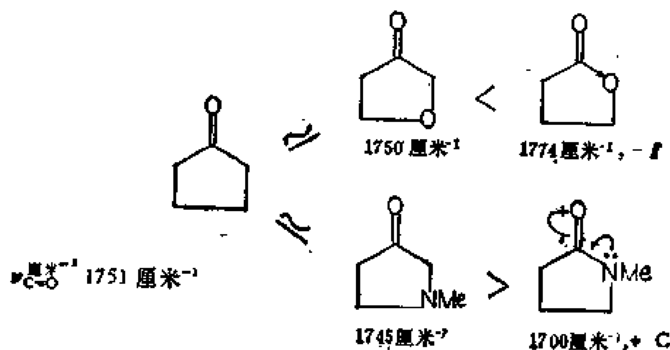
同理烯醇酯 $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH=CH_2$ 的 $\nu_{C=O}$ 波数高于脂肪酯中羰基波数，因为双键与醚氧原子上孤电子对有p-π共轭，加强了醚氧对羰基的诱导作用．如果将双键换成供出电子的基团，则起到相反的作用．如 $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-Hg-C_6H_5$ 分子中 $\nu_{C=O}$ 降至1580厘米$^{-1}$．

双键若同羰基共轭，情况就与烯醇酯完全不同，$\nu_{C=O}$波数将随共轭系统加长而递降，因为羰基的电子离域越大，羰基氧上电荷越富集，吸收峰波数由此而降得越多．



$\nu_{C=O}^{CHCl_3}$ 1742 厘米$^{-1}$　1703 厘米$^{-1}$　1672 厘米$^{-1}$　1673 厘米$^{-1}$

杂原子的电性效应无论是$-I$，或$+C$只有直接连在羰基碳上或通过上面所说的共轭双键，才能对羰基的位置产生显著的影响．如果杂原子被饱和碳原子隔开，影响就极其微弱．下列化合物是一例子．



2. 二个振动频率的偶合

偶合作用也是使某些化合物的羰基吸收峰出现在不正常位置的原因之一。当分子有二个以上相同的羰基，就有对称和不对称二种伸缩振动方式，因此常呈双峰。分子对称的双酮，当二个羰基处于同一平面内，但取向相反者，则对称振动无偶极矩的改变，对红外无活性，此时就只出现不对称伸缩振动一种吸收峰。

分子不对称的双酮，如乙酸和三氟乙酸形成的混合酸酐，$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CF_3$，对称和不对称伸缩振动均产生吸收，故呈正常的双峰（ν_s 1856 厘米$^{-1}$；ν_{as} 1784 厘米$^{-1}$，$CHBr_3$ 溶液）。

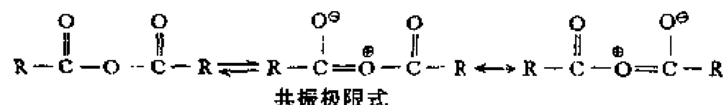
如果分子内有位置相近，对称性相同的二个羰基（即羰基连的基团质量大体相同），它们的对称和不对称伸缩振动频率十分相近，就会发生偶合，使其中之一的频率升高，另一个频率降低，出现偏离正常位置的现象。如酸酐、环状亚酰胺和双酮等均有这种情况，偶合强者，二峰分离较远；偶合弱的，二峰比较靠近。偶合的强弱取决于二个羰基的空间距离，离得越近，偶合越强。还有是二个羰基面的夹角，成直角者无偶合；处于同一平面内的偶合最强。换言之，二个羰基偏离同一平面的角度愈小，偶合愈强，表现为二个吸收峰之间的距离大。1，3-开链双酮大多不在同一平面内，因此偶合很小。

夹角的影响比距离的影响大，例如 1，4-双酮化合物，二个羰基虽然离得比较远，但在同一平面内的异构体中，二个羰基峰相距 20—40 厘米$^{-1}$左右，可见偶合作用还是很强的。



ν_s 1639 厘米$^{-1}$（研糊）　　1792 厘米$^{-1}$ (CCl_4)
ν_{as} 1592 厘米$^{-1}$　　1772 厘米$^{-1}$

开链酸酐能形成共振极限式，二个羰基处于同一平面内，偶合较强，吸收峰相距 60 厘米$^{-1}$以上（ν_s～1820 厘米$^{-1}$；ν_{as} 1760 厘米$^{-1}$）。羰基与其它基团不同，而与共轭双键一样，



共振极限式

对称伸缩振动频率反而比不对称振动频率高。

此外一个分子含二种不同的羰基，若被一个以上碳原子隔开，又不处在同一平面内，它们之间的偶合可以忽视，二个羰基各自出现在其原来的频率处。例如乙酰乙酸乙酯（$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$）的光谱中，1739 厘米$^{-1}$处的峰是酯羰基，1724 厘米$^{-1}$处是酮基吸收峰，它俩的振动频率都是正常的。

费米共振：上述二个振动频率间的偶合是分子中二个羰基振动频率自身干扰的结果。另一种情况是低波数区某些特征峰的倍频或综合峰恰好与羰基的基频相近，彼此发生干扰，叫费米共振，使吸收峰出现在不正常的位置，同时倍频峰被加强。例如乙基碳酸酯，$\begin{matrix}CH_2-O\\ |\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>\!=O$ 在极性溶剂中（氯仿），由于缔合作用使羰基频率降至 1780 厘米$^{-1}$附

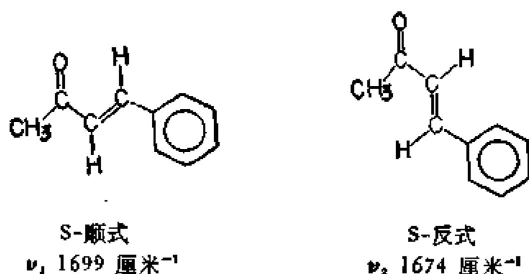
近，与倍频峰靠近，产生强烈的费米共振，出现二个强峰：$\nu_1$1808 厘米$^{-1}$，ν_2 1779 厘米$^{-1}$.

如果共振前的羰基基频低于倍频或综合峰，溶剂效应反而加大它们之间的距离，使费米共振减弱，就会出现二个强度较悬殊的双峰.

若是一个未知结构的化合物遇到这种情况，很容易被误认为分子中有二个环境不同的羰基.

3. 旋转异构现象

有不少化合物虽含一个羰基，却在羰基区出现二个以上吸收峰. 当二个峰的相对强度与温度和溶剂有关，而与浓度无关，则是旋转异构现象产生的构象异构体. α,β-不饱和酮有 S-顺式和 S-反式二种异构体. 如次苄基丙酮的二个羰基峰分别归属于顺式和反式构象异构体.



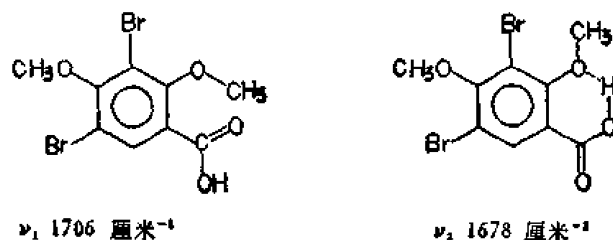
S-顺式　ν_1 1699 厘米$^{-1}$　　S-反式　ν_2 1674 厘米$^{-1}$

1，2-双酮或 1，3-双酮也存在旋转异构现象. 如草酸甲酯在四氯化碳溶液中有二个羰基峰，不能认为是振动方式不同产生的，因为在反式异构体中对称伸缩振动并无偶极矩的改变，对红外无活性. 但在溶液中一定温度范围内可观察到多个峰，势必是由异构体来的.



顺式　ν_1 1780 厘米$^{-1}$　　反式　ν_2 1752 厘米$^{-1}$

邻位极性基团取代的芳香羰基化合物，羰基呈双峰也是旋转异构所致. 波数高的一个峰是极性基团同羰基处同一方向，实质上有场效应的缘故. 如 2，4-二甲氧基-3，5 二溴苯甲酸的二个羰基峰分属二种不同的空间定向异构体 [*J. Chem. Soc.*, 18(1972)].



ν_1 1706 厘米$^{-1}$　　ν_2 1678 厘米$^{-1}$

4. 质量效应

羰基官能团振动时，碳和氧同时运动，故将碳或氧换成同位素，改变其质量后就能看

到羰基振动频率产生明显的变动。酮类化合物中的 ^{12}C 换成 ^{13}C 后，由于质量增加，$\nu_{C=O}$ 波数降低～40 厘米$^{-1}$。同样 ^{16}O 换 ^{18}O 后，降低～30 厘米$^{-1}$。这种因质量改变而使振动频率发生移动的现象称之为质量效应，例见表 12-3。

表 12-3 同位素 ^{13}C 或 ^{18}O 对酮类化合物羰基振动峰的影响

	$\nu_{C=O}$ 厘米$^{-1}$(微米)		$\Delta\nu$，厘米$^{-1}$
$(CH_3)_2CH-CO-CH(CH_3)_2$	1712	(5.84)	
$(CH_3)_2CH-{}^{13}CO-CH(CH_3)_2$	1675	(5.97)	−37
$(CH_3)_2CH-C^{18}O-CH(CH_3)_2$	1681	(5.95)	−31

羰基邻位的元素换成质量不同的其它元素或同位素后，质量效应仍然存在，只是比较弱。例如醛类的氢换成烷基后即成酮，二者质量不同，故 $\nu_{C=O}$ 有微小的差别。



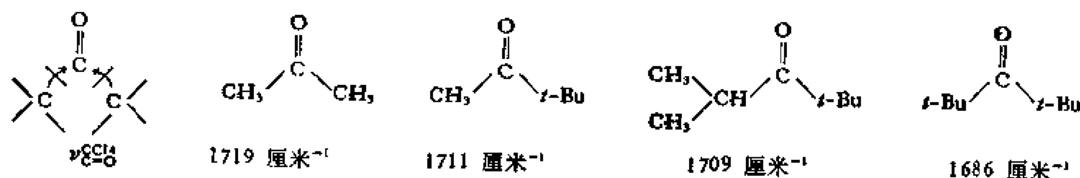
酰胺分子中将 ^{14}N 换成 ^{15}N 后，也可以见到羰基峰的微小变动。其它如



$CH_3C(=O)-OCH_3$ 被氘代为 $CH_3C(=O)-OCD_3$ 或 $CD_3-C(=O)-OCH_3$ 后，$\nu_{C=O}$ 均有所降低。

5. 键角

在直链羰基化合物中键角接近 120°，因此键角对羰基的影响是个定值。$\nu_{C=O}$ 的变动主要受邻近原子的电性效应。当羰基二边被分叉大的烷基取代后，键角的作用就会表现出来，使 $\nu_{C=O}$ 波数降低。例如

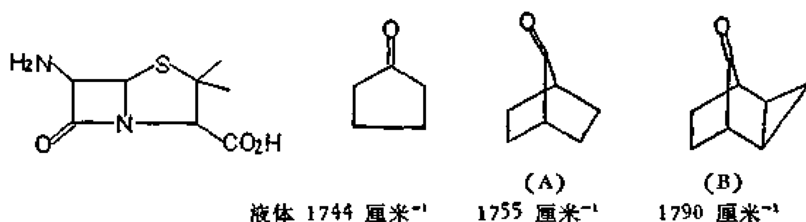


环状化合物的键角随环的大小不同而异。五元环以下化合物角张力大，羰基峰频率高。六元以上大环的键角接近正常值。表 12-4 中列出不同环的羰基峰波数。

表 12-4 大小不同的环状羰基化合物的 $\nu_{C=O}$ 波数，误差 ±5 厘米$^{-1}$

环大小	酮	(微米)	内酯	内酰胺	酸酐
4	1770	(5.65)	1820(5.49)	1750(5.71)	—
5	1745	(5.73)	1770(5.65)	1710(5.85)	{1850(5.40) {1786(5.60)
6	1710	(5.85)	1740(5.75)	1680(5.95)	{1820(5.50) {1754(5.70)

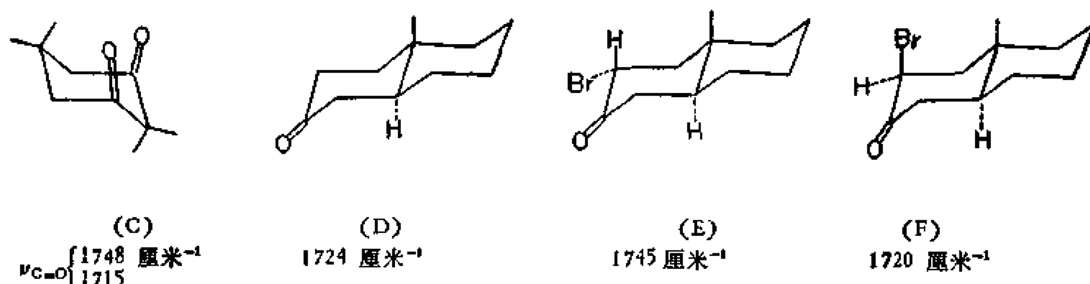
骈环的羰基化合物或多环桥羰基化合物，环张力的增大反映在羰基波数的升高上.



例如 6-氨基青霉酸的 β-内酰胺峰在 1773 厘米$^{-1}$，而单环 β-内酰胺在 1760—1730 厘米$^{-1}$. 化合物 A 和 B 桥头羰基的波数比环戊酮高.

6. 场效应

分子中二个羰基虽被多个化学键隔开，但空间很近，彼此之间有偶极作用，此乃场效应. 场效应不是通过化学键，而是跨越空间起作用的，它引起电性和键力常数的改变，使羰基振动波数升高. 如化合物 C 的一个羰基波数比六元环酮 D 的波数高 24 厘米$^{-1}$.

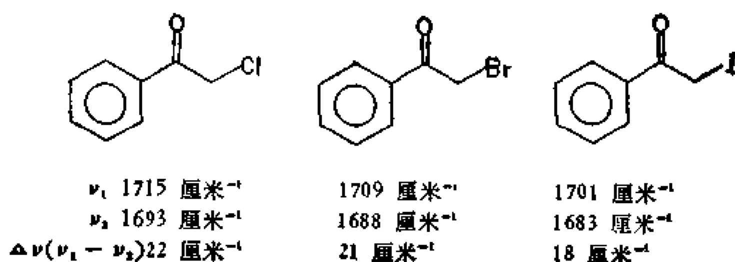


羰基氧原子与 α-极性原子(卤素、氧、氮、硫和氰基等)如果空间很近，它们之间的静电排斥引起羰基键极性的改变，使 $\nu_{C=O}$ 波数升高. 如卤素处于平伏键的 α-溴代酮 (E)，$\nu_{C=O}$ 波数比六元环酮 (D) 高 21 厘米$^{-1}$，而直立键的 α-溴代酮 (F) 仅差 2—4 厘米$^{-1}$，原因就在于平展溴同羰基离得近，它们之间有偶极-偶极相互排斥作用.

在开链的 α-卤代酮酯、酰氯和酰胺等分子中，通过对偶极矩的研究发现溶液中存在多个不同的旋转异构体. 其中之一卤素同羰基同侧(对峙式). 另一个为异侧(交叉式). 前者羰基的频率高于后者，是场效应所致. 如 α-氯代丙酮对峙式的 $\nu_{C=O}$ 为 1752 厘米$^{-1}$；交叉式的 $\nu_{C=O}$ 为 1726 厘米$^{-1}$.



场效应是静电效应，因此氯原子的作用最大，溴次之，碘最小. 如 α-卤代苯乙酮衍生



物，从它们二个羰基峰的间距大小反映出场效应的强弱。

又如三氟乙醇酯和γ-三氟丁酸酯等因氟原子同羰基靠近，场效应使 $\nu_{C=O}$ 波数增加

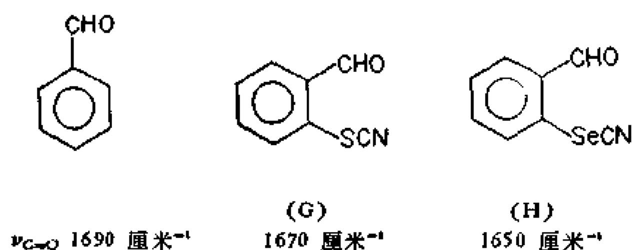


20 厘米$^{-1}$。如果碳链延长，则因链的扭曲排列使氟与氧之间空间距离变大，羰基波数与相应的饱和酯波数之差 $\Delta\nu = 20$ 厘米$^{-1}$。



$$F_3CCH_2—CH_2COOCH_3 > \quad CH_3CH_2COOCH_3 \approx F_3C(CH_2)_3COOCH_3$$

由于硫和硒的极性，它们的场效应与卤素和氧不同，反使 $\nu_{C=O}$ 波数降低。化合物G和H的羰基波数均比苯甲醛低就是实例。

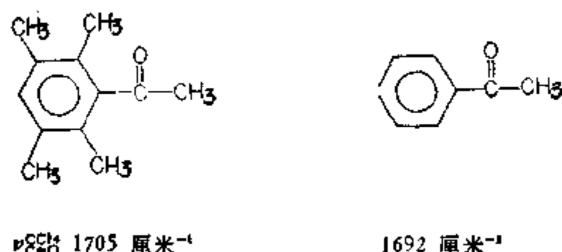


(G) (H)

$\nu_{C=O}$ 1690 厘米$^{-1}$　　1670 厘米$^{-1}$　　1650 厘米$^{-1}$

7. 共轭受阻

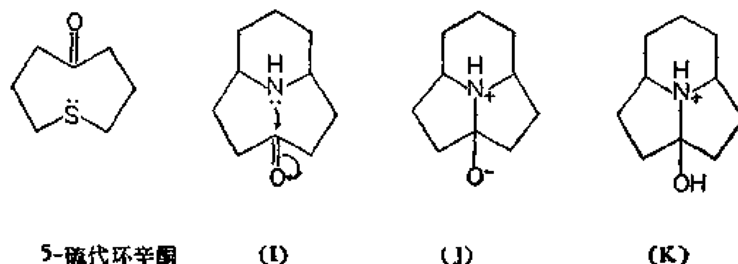
羰基同双键或苯环共轭，$\nu_{C=O}$ 向低波数移动。当立体妨碍其共轭时，$\nu_{C=O}$ 就升高。如四个甲基取代的苯乙酮，由于苯羰基二个邻位均被甲基占据，迫使羰基偏离苯环面，无法同苯环的π电子云共轭，因此 $\nu_{C=O}$ 波数高于苯乙酮。



$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1705 厘米$^{-1}$　　1692 厘米$^{-1}$

8. 跨环效应 (transannular effects)

在大环酮中，羰基同氧、氮或硫等杂原子虽从链的距离上看离得很远，但分子内空间距离很近，杂原子的孤电子对越过环的空间与羰基共轭，使 $\nu_{C=O}$ 波数降低，此乃跨环效应。如5-硫代环辛酮的 $\nu_{C=O}$ 波数比一般酮低，就是硫原子上的孤电子对跨过环的空间

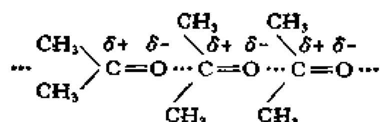


5-硫代环辛酮　(I)　(J)　(K)

同羰基的 π 电子云发生交盖之故. 化合物 (I) 在四氯化碳溶液中的羰基峰波数比一般饱和酮低得多 (1664 厘米$^{-1}$)也是跨环效应形成极限式 (J) 的结果. 若做成过氯酸盐 (K), 羰基峰消失,出现羟基峰 (3365 厘米$^{-1}$).

9. 相的影响

相对羰基特征峰位置的影响比对其它基团明显,因为羰基是极性较强的官能团,在不同的相中缔合程度有很大的差别. 气相中测量的是单分子的羰基振动频率. 液相或固相等较浓的相中因羰基的偶极作用,加上溶剂的介电常数和氢键, 分子互相缔合, 羰基振动频率降低,缔合越强,降得越多. 丙烷是气体,分子大小与它相近的丙酮却是液体,就因为后者有羰基极性基团. 分子之间有疏松的静电吸引,形成链状缔合, 羰基极化增大, 趋于极限式 $>\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$,键变长, 羰基伸缩振动波数由 1742 厘米$^{-1}$ (气态) 降至液态的 1718 厘米$^{-1}$.



由于诱导效应是使羰基的极性降低,而共轭效应是使羰基的极性加大,因此羰基波数比酮高的羰基化合物对相和溶剂效应不及羰基波数低于酮的羰基化合物敏感. 表 12-5 列举五种羰基化合物在气相和液相中波数变动幅度 (Δν). 酰胺的 Δν 大于酰氯.

表 12-5 各类羰基物气相/液相中 $\nu_{C=O}$ 波数差值(厘米$^{-1}$)

	Δν
(1) RCOCl	15
(2) $COCl_2$	13
(3) CH_3COCH_3	21
(4) RCHO	23
(5) H-C(=O)NMe_2	50

相除了影响峰的位置外,对峰的形状也有影响. 固相往往会有难以解释的歧化现象. 如从中草药满山红中分出的止咳成分杜鹃素,系双氢黄酮类化合物,并无旋光. 在溴化钾固相中羰基呈笔架状三重峰[图 12-1 (a)]. 在氯仿溶液中却是单峰[图 12-1 (b)].

劳藻素 (laurencin) 的乙酰氧基在石蜡糊和四氯化碳溶液中的波数差 18 厘米$^{-1}$; 炔氢峰波数差～60 厘米$^{-1}$. 固相中峰尖锐,液相的宽大,苯基炔基酮与之类同. 表明炔氢与羰基之间有氢键($>C=O\cdots H-C\equiv C-$) [*Tetrahedron*,**16**, 1091(1965)].

还有的情况是同一类化合物即令都是在液相,也会因溶剂极性不同而表现出不一致. 如都是 α, β-不饱和环酮的 Δ²-环己烯酮-1 在氯仿溶液中羰基是双峰. 在四氯化碳溶液中却是单峰(图 12-2). 而 3-甲基-Δ²-环己烯酮-1 刚好相反,在氯仿溶液中是单峰, 转入四氯化碳溶液中却是双峰 (图 12-3). 由上可见相的影响是极为复杂的.

芳藻素						
	研糊	四氯化碳	Δν	研糊	四氯化碳	Δν
厘米$^{-1}$						
$\nu_{-C\equiv C-H}$	3252	3312	−60			−67
$\nu_{C=O}$	1731	1749	−18	1644	1662	−18
ν_{C-O}	1248	1233				

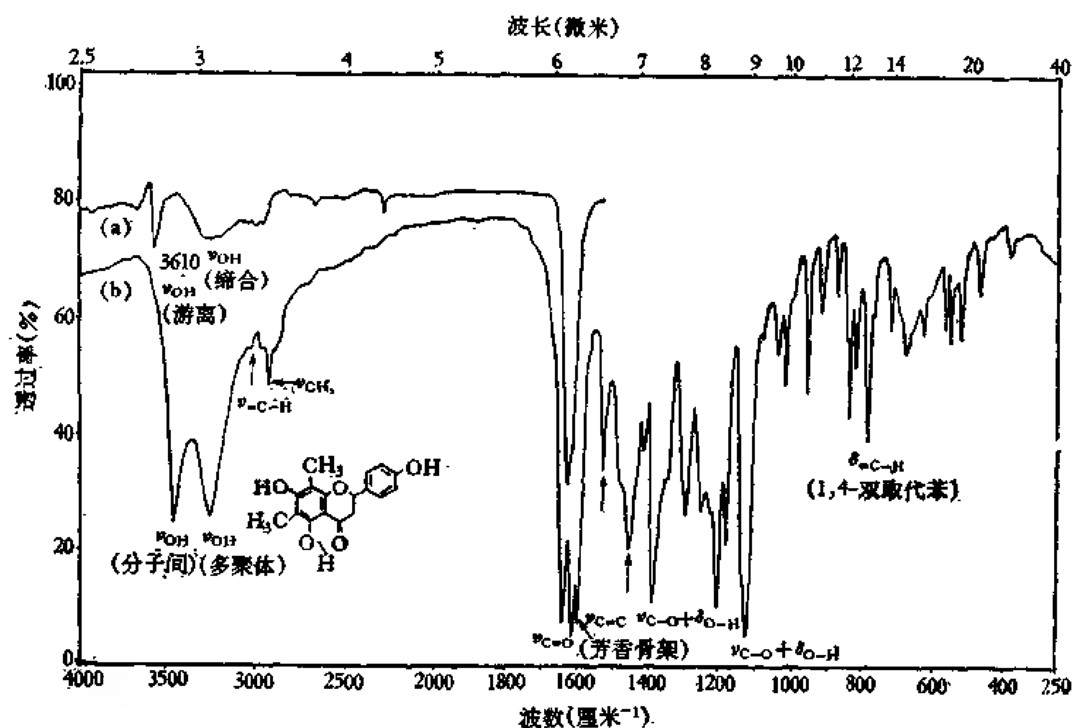


图 12-1　止咳祛痰药杜鹃素 (a) 氯仿溶液, (b) KBr 片

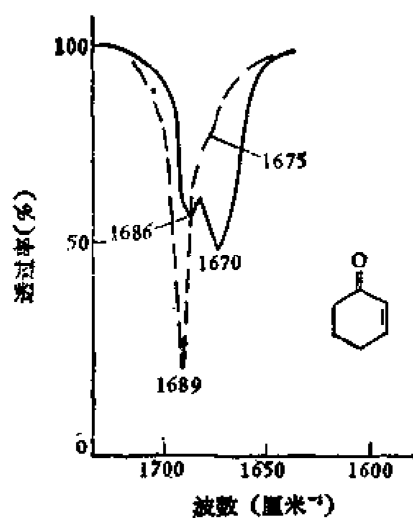


图 12-2　Δ^2 环己烯酮-1的羰基吸收峰
——氯仿溶液，----四氯化碳溶液.

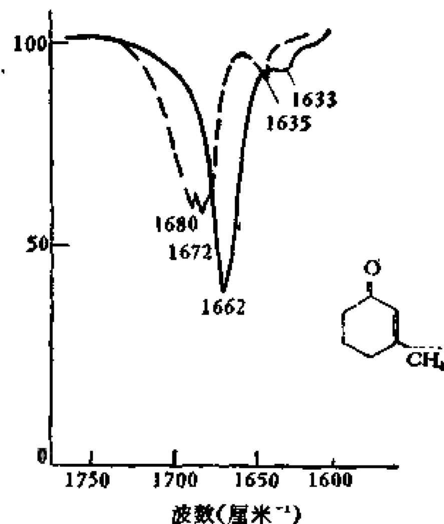


图 12-3　3-甲基-Δ^2 环己烯酮-1的羰基吸收峰
——氯仿溶液;……四氯化碳溶液.

10. 氢键

分子之间或分子与溶剂之间的氢键前已述及，此处着重指能供质子的若干酸性试剂。如氯化氢、甲醇、酚、吡咯和苯乙炔等同各种羰基化合物形成强弱不等的氢键，使 $\nu_{C=O}$ 波数降低的幅度不同。酯或酰胺加苯酚后，羰基移动 15—25 厘米$^{-1}$。醛或酮加苯酚后仅移 3—10 厘米$^{-1}$。如果采用路易斯酸三氟化硼或三氯化铝等同羰基化合物形成复合物，$\nu_{C=O}$ 变动幅度将加大好几倍。当然与羰基的性质和路易斯酸的强弱有关。如 $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-X\cdot AlCl_3$ 或 $Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Ar\cdot AlCl_3$ 等复合物的羰基波数降低 70—150 厘米$^{-1}$。

11. 其它因素

除了上述诸因素影响羰基吸收峰位置外，还与酸类的 pK 值、电离势、半波电位和 Taft σ^* 值 [*Can. J. Chem.*, 39, 1757(1961)] 等有关。芳香羰基化合物则与芳环上取代基的位置和 Hammett σ 值等有关，将在适当章节中结合实例阐明之。

12-2 酸 酐

酸酐在红外光谱中的特征峰有下列三种：

羰基伸缩振动峰 ($\nu_{C=O}$)：酸酐的羰基峰与其它类型的羰基峰有明显的不同。酸酐的二个羰基有对称和不对称二种伸缩振动方式，因此出现双峰。两峰之间的距离及相对强度与酸酐的结构有关。

凡是开链酸酐二个峰之间的距离约 60 厘米$^{-1}$ (ν_s 1850—1800 厘米$^{-1}$，ν_{as} 1799—1740 厘米$^{-1}$)。高波数峰比低波数峰强，如图 12-4。

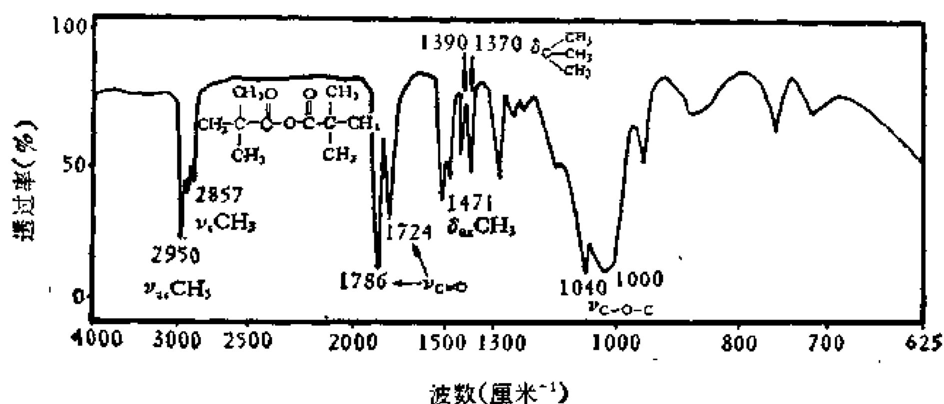


图 12-4 三甲基乙酸酐(纯液)

有张力的环状酸酐二个峰：ν_s 1870—1820 厘米$^{-1}$(中) 和 ν_{as} 1810—1750 厘米$^{-1}$(强)，波数比开链酸酐高。相对强度与开链酸酐相反，高波数峰弱，低波数峰强，强度差别

比开链酸酐悬殊，见图 12-5。

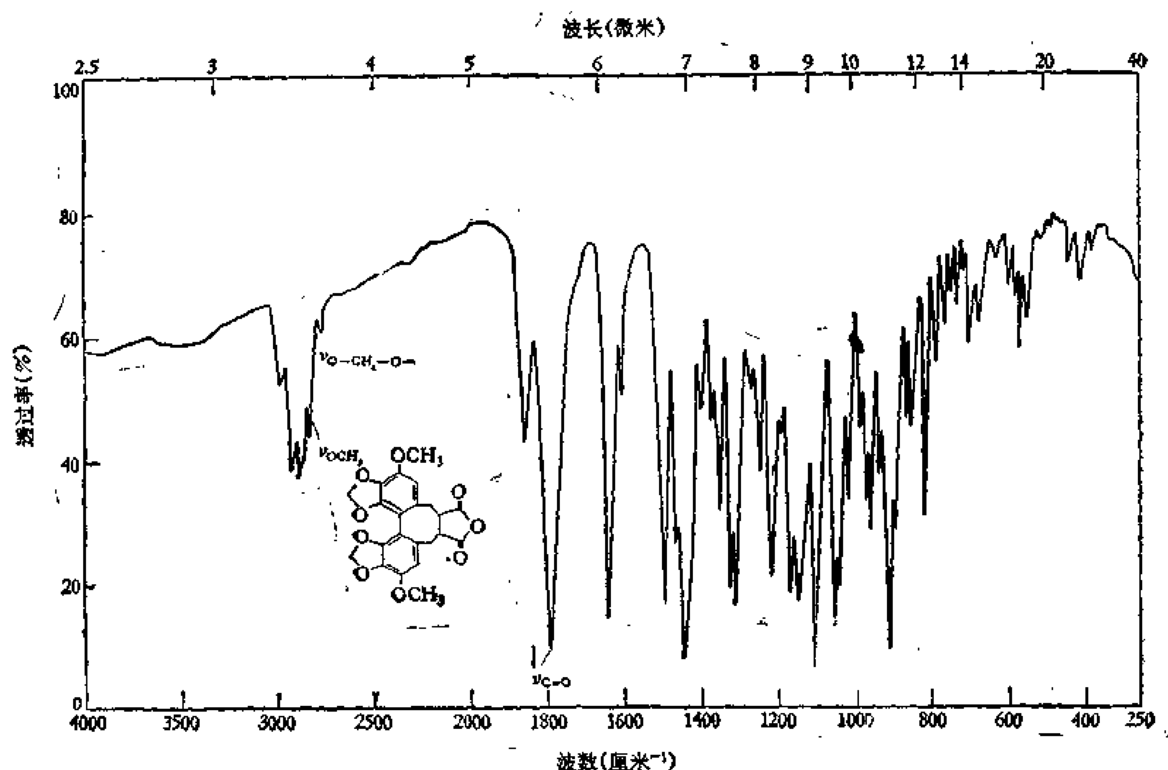


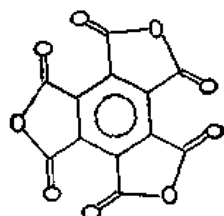
图 12-5 联苯环辛烯酸酐，KBr 片

上述二种酸酐如果存在共轭，羰基伸缩振动峰的波数将降低 20 厘米$^{-1}$。

芳香酸酐吸收峰波数更高：ν_s 1885—1810 厘米$^{-1}$(中)和 ν_{as} 1770—1760 厘米$^{-1}$(强)。但有些化合物仅变宽大，裂分不明显。

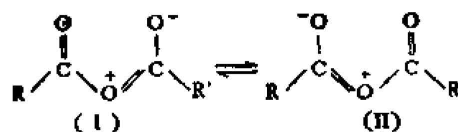
碳氧醚键的伸缩振动峰 (ν_{C-O-C})：该吸收峰与酯类羰基化合物一样，表现为宽而强。开链酸酐的 ν_{C-O-C} 在 1175—1045 厘米$^{-1}$。有张力的环状酸酐在 1310—1200 厘米$^{-1}$。

其它吸收峰：五元环酐无论是脂肪的还是芳香的均在 910 厘米$^{-1}$处有一强吸收峰，比较宽大。六元以上环酐移至 1110—1000 厘米$^{-1}$，并产生裂分。此区峰可来自其它 C—O 键，因此必须在确认酸酐的羰基特征峰后才能予以指定。若此区无强吸收峰，则可肯定测试样品非酸酐。芳香酸酐羰基直接连在芳环上，对芳环定位特征峰干扰较大，因此芳香酸酐类化合物 910—665 厘米$^{-1}$区内芳环取代基的定位峰失去意义。如化合物 910—665 厘米$^{-1}$虽有三个强吸收峰，但分子内并无芳香氢。



12-2-1 开链酸酐

有 I 和 II 二种极限式，二个羰基峰分别在 1850—1800 厘米$^{-1}$和 1790—1740 厘米$^{-1}$。



处同一平面，振动频率偶合很强，使对称伸缩振动波数升高，不对称伸缩振动波数降低，二个羰基的吸收峰距离远。今将各种开链酸酐分述于下：

（1）脂肪族酸酐

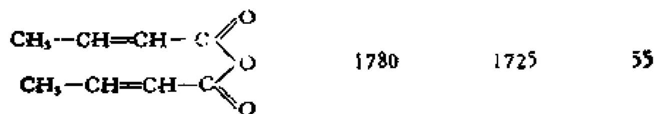
化合物	相	$\nu_{sC=O}$（厘米$^{-1}$）	$\nu_{asC=O}$（厘米$^{-1}$）	$\Delta\nu$（厘米$^{-1}$）
$CH_3-CO-O-CO-CH_3$	CCl_4 溶液	1830（强）	1760（弱）	70
	固体	1825（强）	1725（中）	100
$CH_3(CH_2)_4CO-O-CO(CH_2)_4CH_3$		1825（强）	1760（弱）	65
	$CHCl_3$ 溶液	1828 （1695，酮基）	1761	67
$C_6H_5-CO-O-CO-CH_3$		1808（强）	1745（弱）	63
$C_6H_5-CO-O-CO-C_6H_5$		1801	1740	61

（2）硫代酸酐

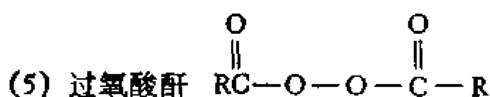


(4) α, β-不饱和酸酐

羰基峰较相应的饱和酸酐低 20—40 厘米$^{-1}$. 高波数峰的强度较弱.



1780 1725 55



脂肪过氧酸酐的羰基峰波数比芳族过氧酸酐的高. 它们都有二个峰,此点与普通酸酐相同. 但二个峰的距离小于普通酸酐,仅有 25 厘米$^{-1}$. 二个峰的相对强度与开链酸酐不同,高波数对称伸缩振动峰弱,而低波数不对称伸缩振动峰强. 此外在 1100 厘米$^{-1}$附近有 C—O 键的伸缩振动峰.

	相	$\nu_{sC=O}$ (厘米$^{-1}$)	$\nu_{asC=O}$ (厘米$^{-1}$)	$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)	ν_{C-O} (厘米$^{-1}$)
R—C(=O)—O—O—C(=O)—R	CCl_4	1820—1810 (弱)	1800—1780 (强)	25	1135—1075
Ar—C(=O)—O—O—C(=O)—Ar	CCl_4	1805—1780	1785—1755	23	
F—C(=O)—O—O—C(=O)—F	气体	ν_1 1934 ν_2 1905	ν_3 1899	—	
$CH_3C(=O)$—O—O—C(=O)—CH_3	CCl_4	1820	1796	24	
$CH_3C(=O)$—O—O—C(=O)—C_6H_5	同上	1811	1779	32	
C_6H_5—C(=O)—O—O—C(=O)—C_6H_5	同上	1792	1772	20	
	$C_2H_4Cl_2$	1789	1767	22	
(邻苯二甲酰过氧化物环状结构)	研糊	1805	1783	22	

12-2-2 环状酸酐

环状酸酐的二个羰基峰的距离随环的张力增大而变大. 如五元环酐二个峰的距离大于 60 厘米$^{-1}$. 而六元环酐小于 50 厘米$^{-1}$,例见表 12-6.

二个峰的相对强度也与环的张力有关. 张力大的环状酸酐羰基键角增大,因此对称伸缩振动的偶极矩变化小,即高波数峰弱,而低波数的不对称伸缩振动峰相对地变强. 如张力大的四元环酐,二个羰基在一条直线上,对称伸缩振动偶极矩无变化,红外无活性,故高频峰消失,只见到低频峰. 五元环的酸酐虽然出现二个峰,但高频峰的强度极弱. 饱和及不饱和五元环酐的 ν_{as}/ν_s 比值分别为7和 10 左右. 在拉曼光谱中刚好相反. 从表 12-6 中的吸光度比值可以看出环的张力逐渐减小时,高频峰就增强 [*J. Chem. Soc.*, 1242(1966)]. 六元环酐中二个峰的相对强度比较接近.

不饱和环酐羰基峰波数比相应的饱和酸酐低 20 厘米$^{-1}$左右。五元不饱和环酐如顺丁烯酸酐和邻苯二甲酸酐等分子的红外光谱中低频的羰基峰，当距离放大后可以看出是双峰（1793 和 1783 厘米$^{-1}$），相对强度随溶剂不同而反相[图 12-6 (a) 及 (b)]，这种情景在开链酸酐中是见不到的。

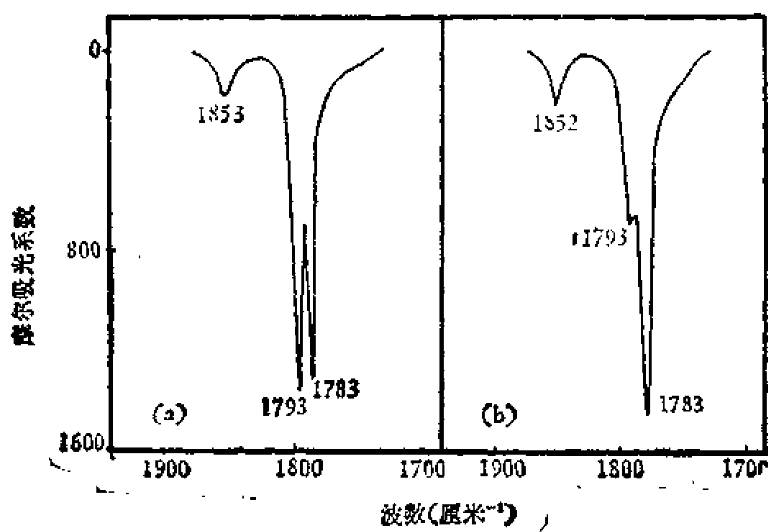


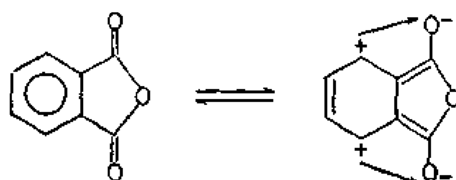
图 12-6 顺丁烯酸酐在不同溶剂中的羰基峰形

(a)CCl_4 溶液，(b) $CHCl_3$ 溶液。

12-2-3 芳香酸酐

同芳香环骈联的六元环酐羰基吸收峰波数低于开链的和五元环状的酸酐，通常在1770和 1736 厘米$^{-1}$。二个峰相距 ~35 厘米$^{-1}$。峰的分叉不像开链酸酐明显，有时仅以肩的形状出现。

芳香酸酐的二个羰基吸收峰强度比值（ν_{as}/ν_s）小于同等大的环状脂肪酸酐，这是由于芳环 π 电子云与羰基共轭后，扩大了离域范围，使分子的偶极矩取向发生改变，羰基的对称伸缩振动峰变强。



兹将各种酸酐的羰基特征峰的数据列于表 12-6。

表 12-6 各种酸酐羰基峰的波数及强度比(厘米$^{-1}$)

	相	$\nu_{sC=O}$	$\nu_{asC=O}$	$\Delta\nu$	$\frac{\nu_{as}\ 吸光度}{\nu_s\ 吸光度}$
R—C(=O)—O—C(=O)—R		1850—1800(强)	1790—1740(中)	60	0.8—0.9
	CCl_4 溶液	1870—1850(弱)	1790—1770(强)	80	6.8—7.2
	固相	1850(弱)	1786(强)	64	7.8—9.0
		1852(弱)	1786(强)	66	8.6
	KBr 片	1858(弱)	1790(强)	68	
	R=H，研糊	1802(弱)	1761(强)	41	2.1
					2.7
	R=烷基，CCl_4 溶液	1825—1800(中)	1780—1740(强)	45	
	氯仿溶液	1785	1735	50	
	R=H	1786	1739	50	0.95
	R=OH	1720	1685	35	
	R=OAC	1760	1720	40	
	R=OCH_3	1750	1720	30	

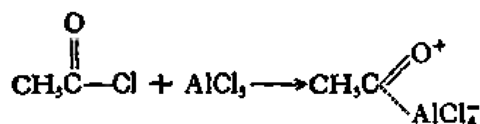
续表 12-6

	相	$\nu_{sC=O}$	$\nu_{asC=O}$	$\Delta\nu$	$\frac{\nu_{as}\text{ 吸光度}}{\nu_s\text{ 吸光度}}$
		1848—1845	1783—1779		
	固体	1850(弱)	1770(强)	80	
	CCl_4 溶液	1860(中)	1795(强)	65	1.8
H_2		1786—1739（宽峰）			
	固体	1754(肩)	1724(强)	30	
R—CH=CHC(=O)—O—C(=O)CH=CH—R	纯液	1780	1725	55	
Ar—C(=O)—O—C(=O)—Ar	CCl_4 溶液	1801	1740	60	

12-3 酰　　卤

酰卤化合物（R—C(=O)—X）的主要特征峰是羰基伸缩振动峰．由于卤素直接连在羰基碳上，它的强吸电子诱导效应使羰基键的伸缩振动能量增高，故酰卤的羰基峰波数高于酯和酮等分子中的羰基峰波数，多数在 1800 厘米$^{-1}$附近．当羰基与双键共轭后，波数降低 15—20 厘米$^{-1}$．有时因费米共振而使峰分叉．

酰氯同三氯化铝形成复合物后，产生负离子，$\nu_{C=O}$ 波数升高．



酰氯比较活泼，容易被水气分解成酸，因此在制备样品过程中要严格避免水气 .如果出现羧酸峰，应考虑操作中是否有问题。

酰卤的另一特征峰是碳卤单键伸缩振动峰。脂肪族的酰氯 ν_{C-Cl} 在 1000—910 厘米$^{-1}$，峰形较宽大。芳香族的酰氯峰波数略高，ν_{C-Cl} 1250—1110 厘米$^{-1}$，通常裂分为数个峰。此外无论脂肪族或芳族酰卤化合物均在 650 厘米$^{-1}$附近有强宽峰（δ_{C-X}）和 C—O 单键伸缩振动强峰（ν_{C-O} 1310—1040 厘米$^{-1}$），详见图 12-7。

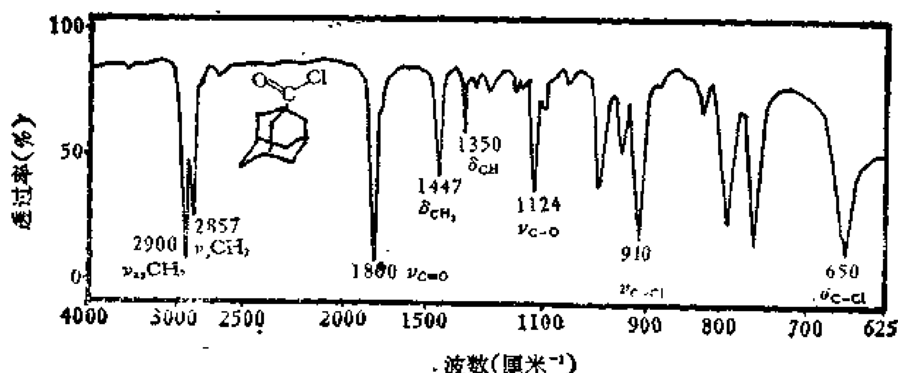


图 12-7 金刚烷酰氯，纯液

12-3-1 脂肪酰卤

脂肪酰卤的羰基键伸缩振动峰大多在 1800 厘米$^{-1}$附近。卤素的电负性越强，羰基波数越高。同类化合物中以酰氟的波数最高，气相高达 1928 厘米$^{-1}$。酰溴次之，酰氯最低。

但是碳卤单键伸缩振动峰（1000—910 厘米$^{-1}$）刚好相反。酰溴由于溴原子的质量比氯原子重，因此酰溴的 ν_{C-X} 波数反而比酰氯的低。单酰氯和双酰氯并无明显区别（表 12-7）。

表 12-7 脂肪酰卤特征峰波数(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{C=O}$	ν_{C-X}	相
$CH_3C(=O)-Cl$	1802	962	纯液
$CH_3C(=O)-Br$	1812	943	同上
$CH_3C(=O)-F$	1840		同上
	1872		气体
$Cl-C(=O)-C(=O)-Cl$	1828	1000	
$F-C(=O)-C(=O)-F$	1928		

酰氯的羰基峰常分叉或有肩峰，尤其是α-碳上有取代基的更为常见，如叔丁基甲酰氯．同酸酐不同之处是分叉的二个峰的距离很小．同时没有 C—O—C 单键的伸缩振动强峰，此点是区分酰卤与酸酐的重要依据．有些酰氯在 1750—1700 厘米$^{-1}$有尖弱的小峰．

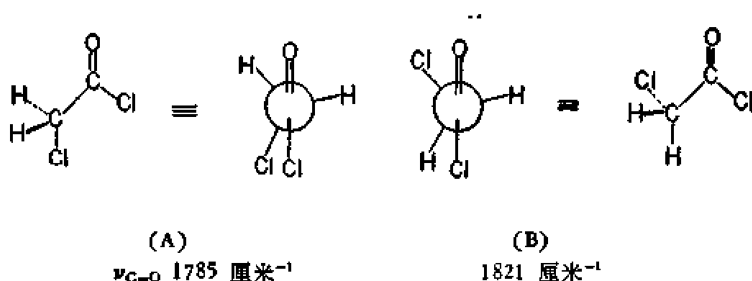
从表 12-8 中可以看出取代基的体积增大，对羰基的影响不大．但分叉的链却有一定的作用．

表 12-8 α-取代基对酰卤羰基峰的影响(厘米$^{-1}$)

CH_3COCl	(苯环)—CH_2COCl	(苯环)—CH_2COF		$(CH_3)_3C-C(=O)-Cl$
$\nu_{C=O}$ 1802（纯液） 1799 (CCl_4)	1802（纯液） 1799(强), 1712(弱) (CCl_4)	1802（纯液）		1821（纯液） 1779
n—$C_7H_{15}COCl$	(Br-金刚烷基)—COCl	(金刚烷基)—COCl	(降冰片烯基)—COCl	(环)—CH_2COF
$\nu_{C=O}$ 1790	1790 (CCl_4)	1776（纯液）	1843（纯液）	

12-3-2 α-卤代酰氯

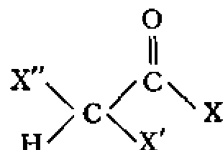
α-碳上卤素取代后，羰基峰波数升高．单卤代物羰基呈双峰，一个比乙酰氯的波数高，一个比它低，来自不同的旋转异构体．以氯代乙酰氯为例，有 A 和 B 二种不同的旋转异构体．在异构体 A 中，二个氯原子空间靠近，存在分子内场效应，从而减弱了直接连在羰基



(A) $\nu_{C=O}$ 1785 厘米$^{-1}$　　(B) 1821 厘米$^{-1}$

碳上卤素的电负性，因此吸收峰低于乙酰氯（1802 厘米$^{-1}$）．B 式α-碳上的卤素同羰基氧邻近，由于同性相斥的作用，降低了羰基的偶极化，因此吸收波数比乙酰氯的高．

α-碳上有二个卤素（X′, X″）取代者，羰基也是双峰．X″ 同羰基的氧原子之间虽有



场效应，X 和 X′ 之间第二种场效应却是降低 X 的电负性和极性的，因此二个峰的波数反而比α-单卤代酰氯的低．如二氯代乙酰氯 $\nu_{C=O}$ 1812 和 1779 厘米$^{-1}$．而单氯代乙酰氯 $\nu_{C=O}$1821 和 1785 厘米$^{-1}$．

三个卤素取代在 α-碳上后，C—C 键的旋转受阻，羰基峰只有一个，波数比相应未取代的略高一些，而比单或双卤素取代的低。如三氯代乙酰氯的 $\nu_{C=O}$ 1803 厘米$^{-1}$，详见表 12-9。

表 12-9 α-卤代酰卤化合物羰基峰波数（厘米$^{-1}$）

CH_3COCl $\nu_{C=O}$ 1802（液） 1799（CCl_4）	$ClCH_2COCl$ 1809（液） {1821, 1785}（CCl_4）	$Cl_2CHCOCl$ 1803（液） {1810, 1779}（CCl_4）	Cl_3CCOCl 1803（CCl_4） F_3CCOCl 1810（气）
CH_3COF $\nu_{C=O}$ 1872	F_2CHCOF 1874（气）	F_3CCOF 1901（气） 1905（液）	$BrCH_2COCl$ 1802（CCl_4）

12-3-3 共轭酰卤

共轭酰卤的羰基峰波数比饱和的酰氯低 25—40 厘米$^{-1}$，例如

	$\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$	
$CH_3C(=O)Cl$	1799		CCl_4
$CH_2=CHC(=O)-Cl$	1762	−37	同上
$ClC(=O)CH_2CHC(=O)Cl$	1786		
$ClC(=O)-CH=CHC(=O)-Cl$	1754	−32	
$C_6H_5CH=CHCOCl$	1754（ν_{C-X} 1117，637）		

12-3-4 硫代酰氯（$R-C(=S)-Cl$）

酰卤分子中羰基氧原子被硫取代后，由于硫的原子量比氧大，根据虎克定律 C=S 伸缩振动的波数降至 1515 厘米$^{-1}$。在 1786 厘米$^{-1}$处仅有极微弱的吸收。

12-3-5 芳香酰卤

（1）$\nu_{C=O}$ 所有芳香酰氯的羰基峰均在 1770 厘米$^{-1}$附近。苯甲酰氯，萘甲酰氯和邻苯二甲酰氯等的羰基峰波数均比脂肪族的乙酰氯低，见表 12-10。

苯甲酰卤（C_6H_5COX，X=F，Br，I）的羰基是单峰。唯独苯甲酰氯是双峰：四氯化碳溶液 ν_1 1779（A），ν_2 1735（B），二个峰的相对强度比 $\frac{A}{B}=2.64$。氯仿溶液 ν_1 1773（A），$\nu_2$1736（B）。高波数峰减弱，二峰强度比降至 1.47。当温度升高时，A 峰增强，B 峰减弱，与浓度无关。但与苯环上的取代基有联系，如

	ν_1（厘米$^{-1}$）	ν_2（厘米$^{-1}$）	
$O_2N-C_6H_4-COCl$	1785	1767	ν_1 比 ν_2 弱
$NC-C_6H_4-COCl$	1786	1739	ν_1 与 ν_2 相等

而  1779 1746 ν_1 比 ν_2 略强

羰基呈双峰的原因各说不一。以前归之旋转异构体，表现在 $-C\langle^{O}_{Cl}$ 基和苯环面的夹角有所不同。有的认为是分子之间的缔合。有的提出是酰氯部分水解成酸，因而认为双峰之一是羧酸峰。但是将苯甲酸渗入，出现第三个羰基峰，表明后一种说法是缺乏根据的。晚近通过溶剂和温度等考察，确定为 $\delta_{=CH}$ 的倍频同 $\nu_{C=O}$ 基频之间费米共振的结果。

(2) ν_{C-X} 碳-卤键的伸缩振动是酰氯的另一个特征峰，波数比脂肪族的高，位于1250—1110 厘米$^{-1}$区，由数个强而尖的峰组成。同时在 645 厘米$^{-1}$附近有一个强峰，这与脂肪酰氯有所不同。

表 12-10 芳香酰卤化合物特征峰波数(厘米$^{-1}$)

化合物	波数
C_6H_5-CO-F	$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1802 (强尖) ν_{C-X} 1250,645
$C_6H_5-CO-Cl$	1770, 1730 (强) (中) 1205, 1176, 667
$C_6H_5-CO-Br$	1779, 1781 (强) (弱)
2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2-CO-Cl$	1776, 1745
$CH_3O-C_6H_4-COCl$	1780, 1745
NC_5H_4-COCl	$\nu_{C=O}^{CS_2}$ 1761, 1698 (强) (弱)
C_6H_5-CO-I	1785

12-4 酯

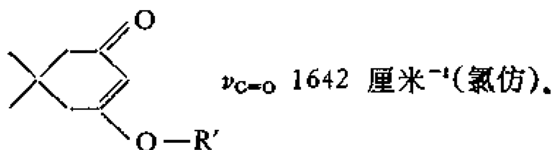
酯的主要特征峰之一是羰基伸缩振动吸收峰 ($\nu_{C=O}$)，是全谱中最强的峰。其次是酯基中的C—O单键伸缩振动峰 (ν_{C-O})，它的特点是强度与羰基相近，但比其宽大。今将它们的位置与分子结构的关系概述于下。

羰基伸缩振动吸收峰 ($\nu_{C=O}$)：酯分子中的羰基峰波数位于 1740 厘米$^{-1}$附近，比酮 ($\nu_{C=O}$ 1720 厘米$^{-1}$) 高，是由于氧原子吸电子诱导效应 (—I) 大于供电子共轭效应 (+C)，从而使其振动频率升高。

O O

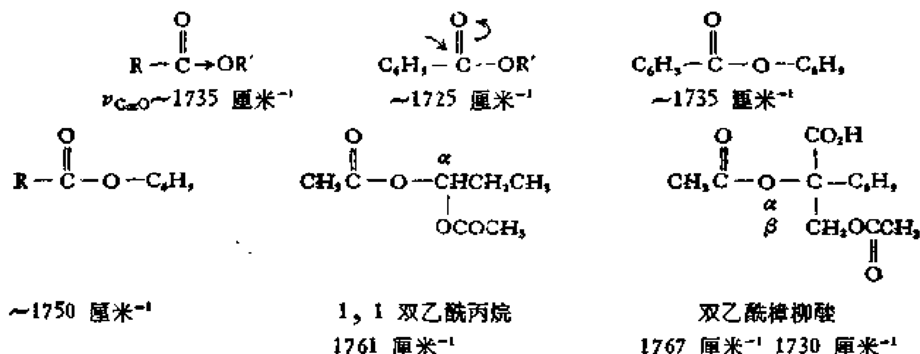
米$^{-1}$.

而在插烯酯分子中，由于羰基同烷氧基被双键隔开，情况完全两样，此时双键与羰基共轭的趋势胜过氧原子的吸电子效应（+C > −I），$\nu_{C=O}$ 波数降至~1640 厘米$^{-1}$. 如



$\nu_{C=O}$ 1642 厘米$^{-1}$(氯仿).

在 RC(=O)—OR′ 中，R 和 R′ 的结构不同，$\nu_{C=O}$ 的位置就不一样，如



当 R′ 是强推电子基团，C=O 键的电荷相对地富裕，故 $\nu_{C=O}$ 波数降低. 例如脂肪醇酯羰基的波数比芳香醇酯低 10 厘米$^{-1}$以上.

当 R′ 基电负性强或 α-碳上有吸电子取代基者，羰基上电荷密度相对地贫乏一些，此时 C=O 峰波数升高. 如 1，1-双乙酰丙烷的 $\nu_{C=O}$ 为 1761 厘米$^{-1}$(液体).

又如双乙酰樟柳酸分子中的二种乙酸酯基：β-碳上的乙酸酯羰基处于正常位置

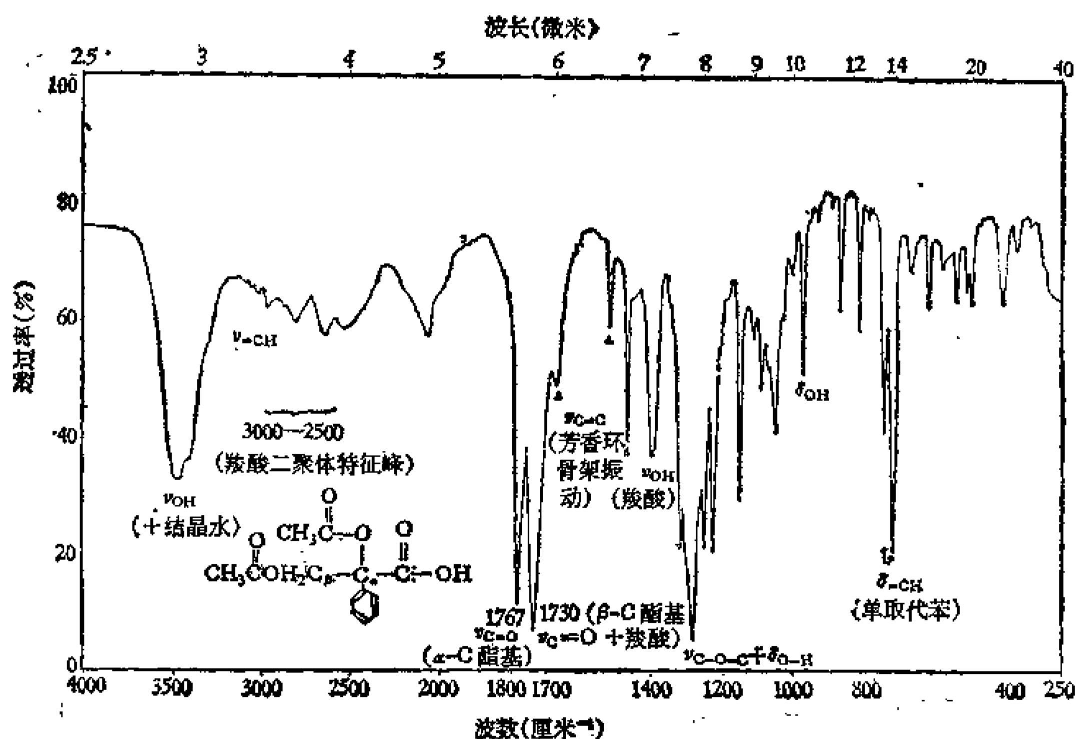


图 12-8 双乙酰樟柳酸，KBr 片

1730 厘米$^{-1}$. 而 α-碳上的乙酸酯基由于α-碳上有苯环和羧基电负性基团，$\nu_{C=O}$ 升至 1767 厘米$^{-1}$ (图 12-8).

R 基对羰基的影响比 R′ 基更为直接. R 基诱导效应越强，$\nu_{C=O}$ 波数升高的幅度越大. 如碳酸酯 ($R-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$) 比饱和酯波数升高 25 厘米$^{-1}$. α-卤代酯升高 20 厘米$^{-1}$,而α-酮酯仅升高 5 厘米$^{-1}$.

当 R 基具有共轭效应时,$\nu_{C=O}$ 波数降低. 如芳香酸酯和丙烯酸酯的羰基峰波数均比脂肪酸酯低 20 厘米$^{-1}$左右. 今以饱和脂肪酸酯的 $\nu_{C=O}$ 1740 厘米$^{-1}$做标准，在表 12-11 中列出各种类型的酯分子中羰基峰移动的幅度 ($\Delta\nu$).

表 12-11 各类酯的羰基峰移动幅度(以脂肪酯的 $\nu_{C=O}$ 1740 厘米$^{-1}$为准,四氯化碳溶液)

类型	饱和酯	α-酮酯	α-卤代酯	α-氰基酯	碳酸酯	过氧酯
	$R\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR$	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$	$-\underset{\underset{X}{\mid}}{C}-C(=O)OR'$	$-\underset{\underset{CN}{\mid}}{C}-C(=O)OR'$	$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-OR'$
$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)	0	+5	+20	+25	+25	+30

类型	烯醇酯	α,β-不饱和酯	芳香酯	硫醇酯	有氢键的酯	
	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C=C$ 或 $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-Ar$	$C=C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'$	$Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'$	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-SR'$	芳香酯	脂肪酯
$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)	+25—+35	−20	−20	−50	−55	−65

羰基吸收峰与相的关系：纯液体和溶液中测量的数据没有多大出入. 但气相中的波数较高.

溶剂如甲醇能与羰基形成氢键,但对酯羰基的影响比较小,下降仅 8 厘米$^{-1}$. 这点与内酯有所不同,后者根据环的大小,氢键能使 $\nu_{C=O}$ 下降 15 厘米$^{-1}$之多. 如果分子内氢键是在酯的醚氧原子上,$\nu_{C=O}$ 反而上升 10 厘米$^{-1}$.

碳氧单键伸缩振动峰 (ν_{C-O}):酯的碳氧单键峰在 1300—1000 厘米$^{-1}$区呈宽而强的吸收峰,常常比羰基峰还略强一些. 有的是单峰,有的为多重峰,具有相当强的特征. 如乙酸酯在1240厘米$^{-1}$呈单峰,在溶液中有时为双峰. 若是 $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'$ 分子中的取代基使碳氧单键自由旋转受阻而存在多种不稳定异构体时,就会出现多重峰. 其它酯在 1175 厘米$^{-1}$附近. 所以根据 ν_{C-O} 峰位置可以确定是否为乙酸酯. $C=C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R$ 分子中的 C—O 峰都是双峰.

外可以在吸收池中加入微量三乙胺之类的碱，观察羰基峰是否移动．若是酸则形成盐，$\nu_{C=O}$ 峰往低波数移．酯则无变动．

同酮的区分：ν_{C-O} 峰是区分酯和酮的重要依据．正常的酯 $\nu_{C=O}$ 峰在～1740 厘米$^{-1}$，比正常酮（1720 厘米$^{-1}$）高 15—20 厘米$^{-1}$．但是 α,β-不饱和酯同 α-卤代酮就很难区分，因为前者受双键影响，羰基波数降低，而后者却升高．二者的羰基峰出现在相同的范围内，此时主要考察 ν_{C-O} 峰，酮类在 1300—1000 厘米$^{-1}$区一般只有弱的碳碳键吸收峰，不会出现象酯类的 ν_{C-O} 宽大的吸收峰．

下面就各类酯分别讨论之．

12-4-1 饱和脂肪酸酯（$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R'$）

脂肪酸酯在四氯化碳中测量的 $\nu_{C=O}$ 波数为 1750—1730 厘米$^{-1}$；氯仿中稍低；研糊中接近 1730 厘米$^{-1}$．

不同烷基因推出电子的作用大小不同，对羰基略有影响．凡是 R 或 R′ 基链加长或分支增多均使 $\nu_{C=O}$ 波数下降．

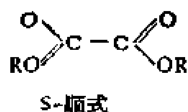
ν_{C-O} 峰形状及波数与形成酯的酸有关．所有甲酸酯的 ν_{C-O} 均在 1214—1180 厘米$^{-1}$区，为全谱最强的峰．R′ 基增大，ν_{C-O} 峰向低波数区移．乙酸酯的 ν_{C-O} 为双峰．高波数的峰宽且强，位置固定．低波数峰很弱．

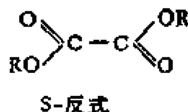
长链脂肪酸乙酯的 ν_{C-O} 有三个峰，其中低频峰最强．甘油酸三酯也是三个峰，但中间峰最强．具体数据分列于下：

	$\nu_{C=O}$（厘米$^{-1}$）	ν_{C-O}（厘米$^{-1}$）
$H-C(=O)OR'$	1724—1722	1214—1180
$CH_3-C(=O)OR'$	～1748	1250—1230（强） 1060—1000（弱）
$CH_3CH_2C(=O)OCH_2CH_3$	1739	1200—1150
t-Bu—$C(=O)OCH_3$	1739	1200—1170
$C_6H_{11}C(=O)OC_2H_5$	1724	1250，1205，1175（最强）
$CH_2O-C(=O)R$ $CH-O-C(=O)R$ $CH_2O-C(=O)R$	1751—1748	1250，1163（最强），1110

12-4-2 α-酮酯和 α-双酯

此二类酯按照二个羰基在空间的相对位置，有顺式和反式二种构象异构体，故有二个





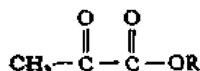
S-顺式　　　　S-反式

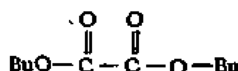
$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ R=CH_3, 1780 厘米$^{-1}$　　　　1752厘米$^{-1}$

$\nu_{C=O}^{纯液}$ R=C_2H_5, 1774 厘米$^{-1}$,稍弱　　　　1754 厘米$^{-1}$,较强

羰基吸收峰．例如 α-双酯在顺式异构体中的二个羰基氧原子之间有强的偶极作用，因此 $\nu_{C=O}$ 波数比反式的高．我们不能简单的将此类酯的二个羰基峰归之对称和不对称伸缩振动方式产生的，因为在反式异构体中，分子有对称性，对称伸缩振动无偶极矩改变，对红外是无"活性"的．

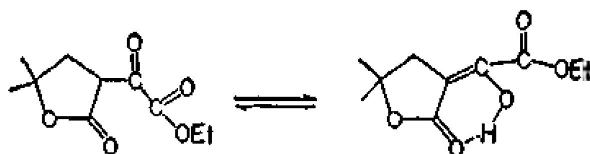
但是丙酮酸甲酯或乙酯和草酸二丁酯的羰基都只有一个峰．



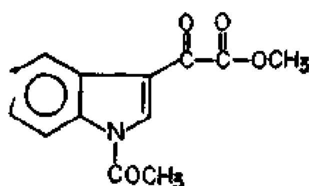


$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1747 厘米$^{-1}$　　　　1746厘米$^{-1}$

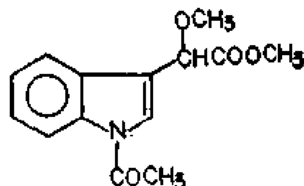
α-酮酯如果可以异构为 α,β 不饱和-α-羟基酯，则 $\nu_{C=O}$ 向低波数移．如 γ,γ-二甲基-α-乙氧草酰丁内酯烯醇化的二个羰基分别在 1725 厘米$^{-1}$(α-羟基-α,β-不饱和酯)和1695 厘米$^{-1}$(螯合 γ-内酯)．1650 厘米$^{-1}$为双键峰．



α-酮酯共轭延伸，二个羰基峰的波数相应降低．如吲哚-3-酮酸酯 (A) 顺、反异构体的二个羰基峰分别在 1738 厘米$^{-1}$和 1675 厘米$^{-1}$．1-位酰胺峰同 1738 厘米$^{-1}$峰合并，依据是化合物 (B) 中的酰胺峰在 1720 厘米$^{-1}$，酯羰基峰在 1755 厘米$^{-1}$．



(A)

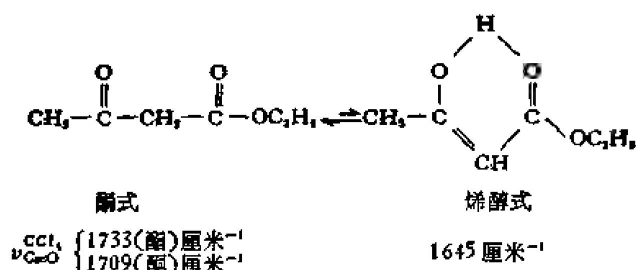


(B)

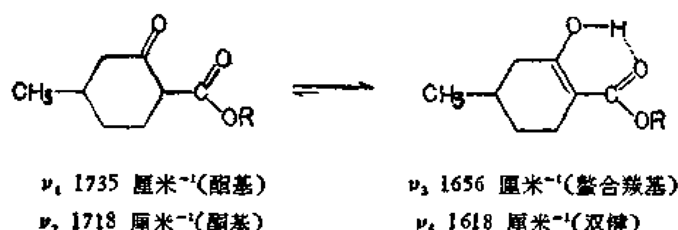
12-4-3　β-酮酯、β-双酯和 γ-双酯

(1) β-酮酯

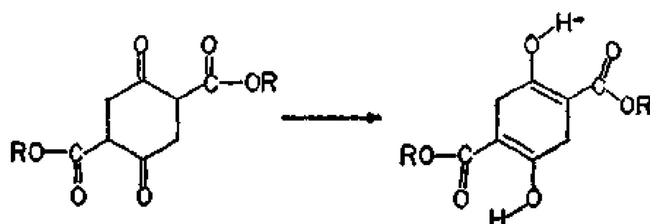
与 β-双酮类似，从羰基峰的位置反映出分子存在烯醇式和酮式的互变异构现象．二者比例随具体化合物而异．如 α-乙酰乙酸乙酯的酮式在四氯化碳溶液中在 1730 厘米$^{-1}$处以双峰出现，峰很强．烯醇式仅有一个酯羰基，因氢键螯合而降低 80—100 厘米$^{-1}$，在 1645 厘米$^{-1}$附近，与烯醇式的双键相近，因此 1650—1600 厘米$^{-1}$区出现二个弱峰，表明烯醇式的量很少，约占 10—15%．



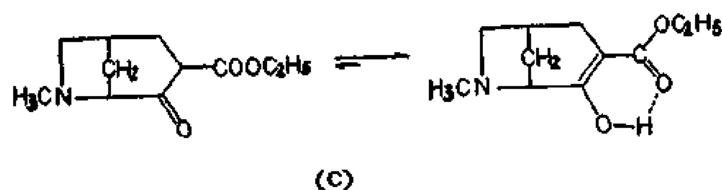
环己酮-α-羧酸酯同样有酮式和烯醇式二种异构体。液相出现四个羰基峰，分别归属于酮式和烯醇式。与上述化合物相反。低频的二个峰高于高频的二个峰，烯醇式占的比例多于酮式。



而环己酮双 α-羧酸酯在石蜡糊中只有 1639 厘米$^{-1}$烯醇螯合式一种酯羰基峰，表明全部处于烯醇式。

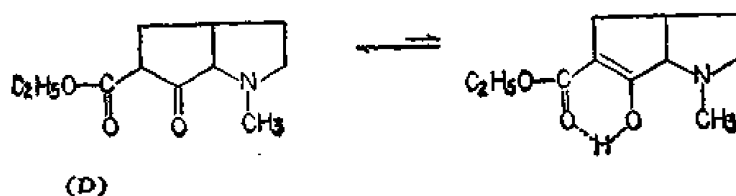


β-酮酯分子中的酮基若处于六元环，烯醇式是主要的。若是五元环则烯醇式的比例很少。如化合物 (C) 液膜测时螯合羟基在 3850—3030 厘米$^{-1}$。未烯醇化的羰基在 1742



(C)

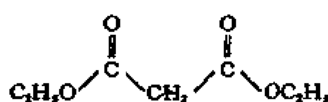
厘米$^{-1}$，为一弱吸收，螯合羰基在 1661 厘米$^{-1}$，为宽峰。1613 厘米$^{-1}$是烯醇化的 $\nu_{C=C}$ 吸收峰。而在化合物 (D) 中主要是酮的吸收峰[*Tetrahedron*, 18, 405 (1962)]



(D)

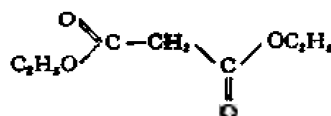
(2) β-双酯

二个酯基连在同一碳上，为偕二羧酸酯。此类酯的羰基吸收峰因有场效应比一般单酯的羰基波数高。纯液态在 1754—1724 厘米$^{-1}$区呈一宽大的强峰。并在 1335—1110 厘米$^{-1}$区有 C—O 单键多重峰。溶液中羰基为双峰，是顺、反二种构象异构体产生的。



顺式

$\nu_{C=O}^{CHCl_3}$ 1747 厘米$^{-1}$

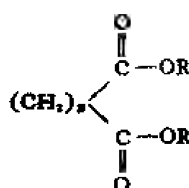


反式

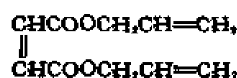
1731 厘米$^{-1}$

(3) γ-双酯

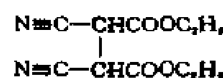
在化合物 (E) 式中，当 $n > 1$，二个羰基之间不再有偶极作用，因此只有一个尖锐的羰基峰。$n = 4$ 时，$\nu_{C=O}$峰趋于正常，在 1740 厘米$^{-1}$。若是 α, β-不饱和-γ-双酯 (F)，按理酯羰基应该降低波数，但因双酯有场效应，$\nu_{C=O}$ 接近于饱和的 γ-双酯。α, β-碳上有氰基取代的双酯，羰基与 α-单卤代酯一样不正常的高，显然也是场效应所致。



(E)



(F)

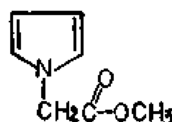


$\nu_{C=O}$ 1733 厘米$^{-1}$ ($n = 2$, R=C_2H_5)　1738 厘米$^{-1}$　　1755厘米$^{-1}$

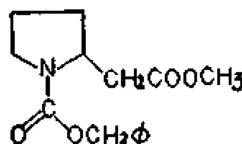
1739 厘米$^{-1}$ ($n = 4$, R=C_2H_5)

12-4-4 α-电负性基团取代的酯

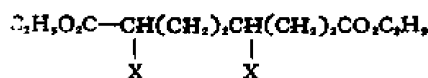
α-碳上有电负性基团取代后，羰基峰的波数随电负性增强而升高。如 α-(N-吡咯基)-乙酸甲酯由于吡咯杂环的吸电子作用，羰基峰波数比 α-四氢吡咯基-乙酸甲酯高 18 厘米$^{-1}$。α-溴代酯比相应的酯高 45 厘米$^{-1}$。



$\nu_{C=O}$ 1753 厘米$^{-1}$



1735 厘米$^{-1}$



1786 厘米$^{-1}$ (X = Br)

1739 厘米$^{-1}$ (X = H)

凡是 α-位有一或二个电负性基团的酯都有旋转异构体，因此根据测试时相的不同，将会出现单峰或孪生峰。

(1) α-卤代酯

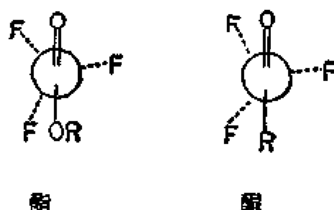
单或双卤代酯有对峙式和交叉式二种旋转异构体。前者因场效应，$\nu_{C=O}$ 峰波数升高，后者在正常波数区，因此在气相或溶液中的羰基呈一对孪生峰，相对强度与溶剂极性有关。二峰的距离 ($\Delta\nu$) 随卤素而异。氟原子 $\Delta\nu = \nu_{C=O}$ (对峙式) $- \nu_{C=O}$ (交叉式) <

40 厘米$^{-1}$；氯原子 $\Delta\nu \simeq 20—30$ 厘米$^{-1}$；溴 $\Delta\nu \simeq 15—20$ 厘米$^{-1}$；碘仅 10 厘米$^{-1}$。结晶体只有一种异构体，所以在固相中是单峰。

α-三卤代酯无旋转异构体，羰基是单峰。但波数升高甚多。

	$\nu_{1\,C=O}$ (厘米$^{-1}$)	$\nu_{2\,C=O}$ (厘米$^{-1}$)	$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)
CH_3COOCH_3	1750		
$ClCH_2COOCH_3$ (CCl_4)	1773 (Cl, H, H—C—C(=O)—OCH_3)	1749 (H, H—C(Cl)—C(=O)—OCH_3)	24
$Cl_2CHCOOCH_3$	1775	1755	20
$Cl_3CCOOCH_3$	1770	—	—
$BrCH_2COOCH_3$	1761	1743	15
$FCH_2COOC_2H_5$	1775	1746	29
$F_2CHCOOC_2H_5$	1780	1766	15
$F_3CCOOC_2H_5$	1789	—	—
$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OCH_2CH=CH_2$	1746		
$ClCH_2COOCH_2CH=CH_2$	1768	1746	22
$Cl_2CHCOOCH_2CH=CH_2$	1773	1752	21
$Cl_3CCOOCH_2CH=CH_2$	1770	—	—

α-三卤代酯与卤代酮有所不同，在酯化合物中卤原子之一同羰基氧之间的场效应被另一卤原子与醚氧之间的斥力有所抵消，因此酯的场效应比酮稍小。



酯　　　　酮

另外从上面举出的氯代乙酸甲酯的例子中可以看出三氯甲酸酯的羰基峰波数比相应的二氯化合物低 5 厘米$^{-1}$，而三氟乙酸酯却比相应的二氟化合物高 9 厘米$^{-1}$，可见影响羰基位置的因素不光是场效应，诱导效应也是存在的。

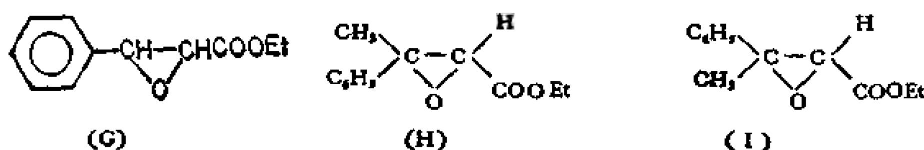
(2) α-氰基酯

$N\equiv C-CH_2\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR'$ 的羰基波数在 1755—1750 厘米$^{-1}$区。同 α-单卤代酯一样有旋转异构体，因此气相或溶液中是双峰，相距 25 厘米$^{-1}$。

(3) α-氧代酯

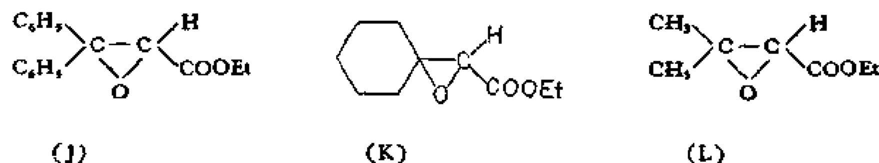
α-氧代酯也有场效应，$\nu_{C=O}$ 在 1740 厘米$^{-1}$以上，比一般酯高，见前化合物 B 的酯羰基峰 (1755 厘米$^{-1}$)。

某些 α-环氧酯如 β-苯基 -α, β-环氧丙酸酯(G)在无氢键的溶剂四氯化碳中，羰基呈



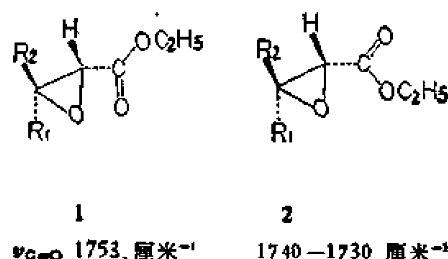
(G)　　　(H)　　　(I)

双峰（ν_1 1753 和 ν_2 1736 厘米$^{-1}$）．α-环氧酯（H）和（I）非对映异构体可用部分分馏分开．高沸点化合物高频峰（1751厘米$^{-1}$）比低频峰强；低沸点化合物二个峰的相对强度倒置．化合物（J），（K）和（L）等 α-环氧酯羰基均为双峰，因为有二种构象异构体，可以用通式 1 和 2 表示，当 R_1 同 COOR 之间的立体位阻较小，则二种构象均可能存在． 1 式



(J)　　(K)　　(L)

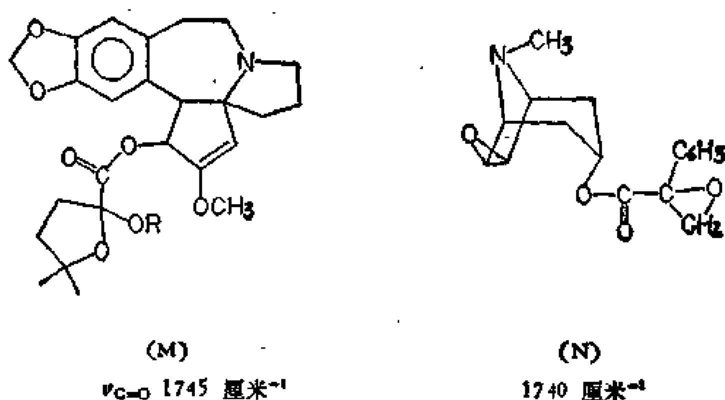
中 C ═ O 同环氧的偶极矩取向相同，场效应使 $\nu_{C=O}$ 波数升高． 2 式中偶极矩取向相反，$\nu_{C=O}$ 波数是正常值（1740—1730 厘米$^{-1}$）．



1　　2

$\nu_{C=O}$ 1753．厘米$^{-1}$　　1740—1730 厘米$^{-1}$

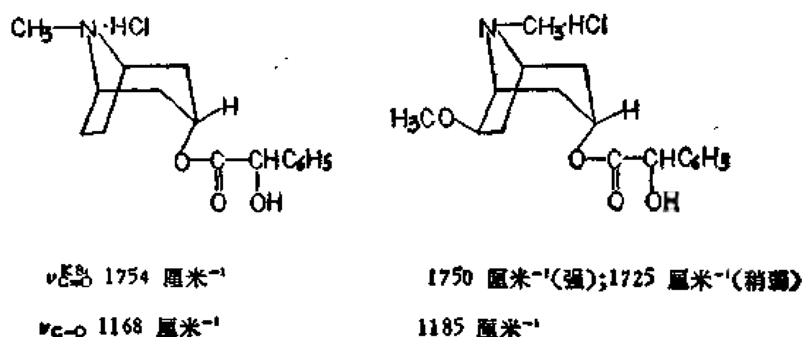
但是 α-碳全取代的环氧酯如三尖杉酯中间体（M）和樟柳碱类似物（N）在四氯化碳溶液中均是单峰．



(M)　　(N)

$\nu_{C=O}$ 1745 厘米$^{-1}$　　1740 厘米$^{-1}$

α-羟基取代的酯同样比正常酯基（$\nu_{C=O}$ 1740 厘米$^{-1}$）的波数高，以托品类生物碱中 α-碳上有羟基的酯基为例，$\nu_{C=O}$ 波数均比正常的高 10 厘米$^{-1}$以上，如后马托品和6-甲氧基后马托品：

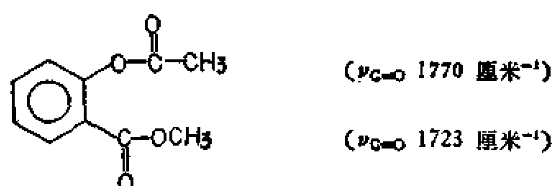


$\nu_{C=O}^{KBr}$ 1754 厘米$^{-1}$　　1750 厘米$^{-1}$（强）；1725 厘米$^{-1}$（稍弱）

ν_{C-O} 1168 厘米$^{-1}$　　1185 厘米$^{-1}$

12-4-5 烯醇酯和酚酯

由烯醇或酚与饱和脂肪酸形成的酯分别为烯醇酯和酚酯. 无论是双键抑或芳香环连到酯分子中的烷氧原子上后，加强了烷氧原子的吸电子性质，使氧的共轭趋势(+C) 完全消失，故羰基的伸缩振动频率比饱和酯高10—35 厘米$^{-1}$. 如 $F_3C\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O—CH=CH_2$ $\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 在 1800 厘米$^{-1}$比 $F_3C\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O—CH_2CH_3$($\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1789 厘米$^{-1}$) 高 11 厘米$^{-1}$. 此点刚好与α,β-不饱和酯或芳香酸酯相反. 乙酰水杨酸甲酯分子中二个羰基峰的位置明显的不同就是典型例子. 甲酯基属 α,β-不饱和酯，邻位乙酰氧基为烯醇酯，故后者波数比前者高 45 厘米$^{-1}$



($\nu_{C=O}$ 1770 厘米$^{-1}$)

($\nu_{C=O}$ 1723 厘米$^{-1}$)

以上. 又如乙酸烯醇酯 ($\nu_{C=O}$ 1764 厘米$^{-1}$) 的羰基比丙烯酸乙酯 ($\nu_{C=O}$ 1725 厘米$^{-1}$) 的羰基高 40 厘米$^{-1}$. 正常的 $—CH=CH_2$ 基的二种面外弯曲振动 (995 和 910 厘米$^{-1}$附近)在烯醇酯中由于受醚氧的影响移至 950 和 870 厘米$^{-1}$，并有分叉现象; 而在丙烯酸酯中受羰基影响二峰靠近，位于 990 厘米$^{-1}$.

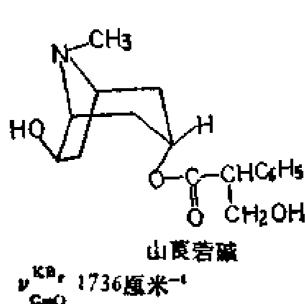
现在再列举一些酚酯的羰基数据(CCl_4 溶液，厘米$^{-1}$):

R	o—	m—	p—
OCH_3		1773	1770
CH_3		1770	
Cl 或 Br		1770	
NO_2	1786	1779	1779
$COCH_3$		1773	1773

12-4-6 α,β-不饱和酯

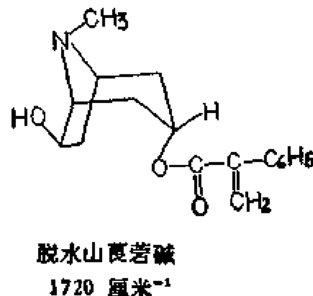
(1) $\nu_{C=O}$ 1730—1715厘米$^{-1}$

α,β-不饱和酯分子中双键同羰基共轭，羰基伸缩振动频率比饱和酯降低 15—20 厘米$^{-1}$，与芳香酯近似. 例如山莨菪碱和脱水山莨菪碱的 $\nu_{C=O}$ 差16厘米$^{-1}$;吸收强度也有所



山莨菪碱

$\nu_{C=O}^{KBr}$ 1736厘米$^{-1}$



脱水山莨菪碱

1720 厘米$^{-1}$

表 12-12 α,β-不饱和酯特征峰波数及 Δν 值 ($\nu_{C=O}^{饱和酯} - \nu_{C=O}^{不饱和酯}$)(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{C=O}$	Δν	ν_{C-O}	注
$R-C(=O)-OR'$	~1740		~1170	
$CH_2=CHC(=O)-OCH_3$	1725	15	1299 1205	
$CH_2=C(CH_3)-C(=O)-OCH_3$	1718	22		
	1700	40		$CHCl_3$ 溶液
	1725	15		1639(C=C) KBr 片
	1739	0		1639(C=C) KBr 片
$(EtO)_2C=CHCOOEt$	1736	4		β-碳上二个负性基团场效应使C=O波数升高
$Ar-CH=CH-C(=O)-OEt$	1717	23		$CHCl_3$ 溶液
(grididin)	1715	25		研糊
(aricine)	~1665 (双峰)	75		$CHCl_3$ 溶液 β-碳上有电负性基
$(C_6H_5)_3P=CHC(=O)-OR$ (Wittig 试剂)	1626	114		

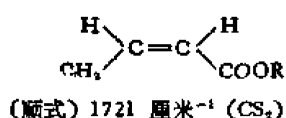
续表 12-12

	$\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$	ν_{O-C}	注
N—CH_3·HBr 桥环（环氧）—O—C(=O)—C(=CH_2)—C_6H_5	1709	30	1190	KBr 片
C_2H_5OOC(a)—吡咯(NH)—CH=CHCOOC_2H_5(b)	1700(a) 1700(b)	40	1200	CCl_4 溶液
C_2H_5OOC(a)—吡咯(NH)—CH_2—CH_2COOC_2H_5(b)	1701(a) 1739(b)	39		CCl_4 溶液

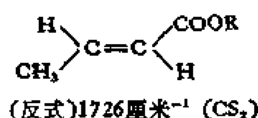
表 12-13　烯醇酯、饱和酯和 α, β-不饱和酯的特征峰重心波数(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{C=O}$	ν_{C-O}	例 ($\nu_{C=O}$ CCl_4 溶液)
饱和酯 RC(=O)—OR'	~1740	~1170	$CH_3C(=O)—OC_2H_5$ 1742
烯醇酯 R—C(=O)—O—C=C<	~1770	~1210	$C_2H_5C(=O)—OC_6H_5$ 1767 $CH_3C(=O)—OCH=CH_2$ 1763
α,β-不饱和酯 >C=C—C(=O)—OR'	~1720	~1300 ~1150	$C_6H_5—CH=CHCOOR$ 1724 $C_6H_5—C(=O)—OC_2H_5$ 1720 $CH_2=CHC(=O)—OR$ 1734~1730 $CH_2=C(CH_3)—COOR$ 1727~1722

降，这点恰好与烯醇酯相反。双键上取代基不同，有顺反之分，二者的波数略有出入。一般反式的 $\nu_{C=O}$ 大于顺式的，如



(顺式) 1721 厘米$^{-1}$ (CS_2)



(反式)1726厘米$^{-1}$ (CS_2)

当双键延伸为 α,β-γ,δ-不饱和酯，吸收峰进一步向低波数移动，只是移动的幅度急剧变小，见表 12-12中 Grididin。此类化合物有顺反异构体，如 $CH_3(CH=CH)_2COOR$ 在 CS_2 中反/反在 1716 厘米$^{-1}$；顺/反在 1715 厘米$^{-1}$和顺/顺在 1710 厘米$^{-1}$。

双键 β-碳上有较强电负性基团时，如β-烷氧基丙烯酸酯RO—CH═CH—C(═O)—OR，$\nu_{C=O}$ 往低波数移 75 厘米$^{-1}$以上，见表 12-12 中化合物阿里新（aricine）。

双键 α-碳上有电负性基团的酯羰基也是回升的，如 Wittig 试剂(表 12-12)。

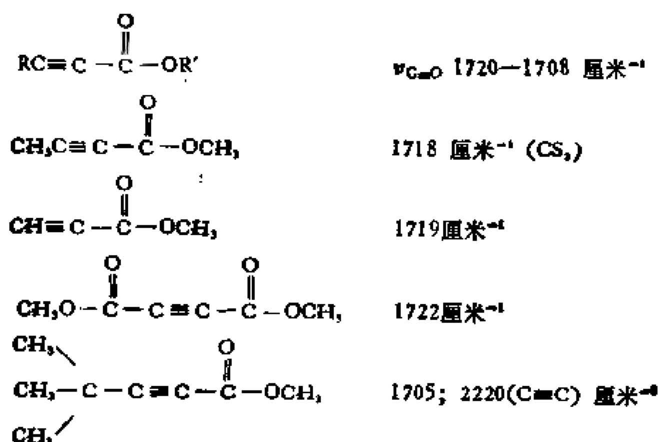
(2) ν_{C-O} $\nu_1$1300—1200 厘米$^{-1}$，ν_2 1180—1130 厘米$^{-1}$

α, β-不饱和酯的C—O单键振动吸收峰同芳香酸酯相似，有二个峰（ν_1 和 ν_2），表 12-12 中列举若干类型的 α, β-不饱和酯的特征峰数据。

现在可以归纳如下：烯醇和酚形成的酯 $\nu_{C=O}$ 波数最高，饱和酯居中，α, β-不饱和酯最低。ν_{C-O} 键的振动波数以 α,β-不饱和酯最高，烯醇酯居中，而饱和酯最低。此外凡是末端乙烯基酯，应在 1000 和 900 厘米$^{-1}$附近出现═CH_2 面外弯曲振动峰。今将三类酯的 $\nu_{C=O}$ 和 ν_{C-O} 二种特征峰重心波数列于表 12-13。

12-4-7 炔酯

羰基同炔键共轭的酯 $\nu_{C=O}$ 波数同 α, β-不饱和酯一样移往低波数区。如：



12-4-8 芳族酯 (Ar—C(═O)—OR′)

(1) $\nu_{C=O}$

芳香酸形成的酯同 α, β-不饱和酯相同，与前述的酚酯 R—C(═O)—O—Ar 相反，羰基峰波数比饱和酯的低 25 厘米$^{-1}$以上。气相和非极性溶剂中略高。苯环上无取代基者液相或溶液中测的波数大多在 1724 厘米$^{-1}$左右。

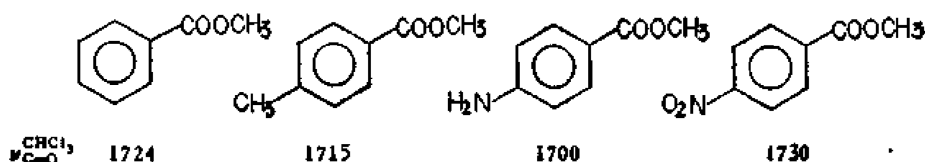
芳香酸酯的醚氧键上的烷基对羰基的影响不大。R′ 由甲基至叔丁基，$\nu_{C=O}$ 仅差～10 厘米$^{-1}$。

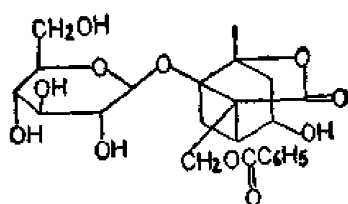
(2) ν_{C-O}

同脂肪酸酯有一点不同，通常出现二个以上峰，位于 1310—1250 厘米$^{-1}$和 1150—1100 厘米$^{-1}$，均为强峰。邻苯二甲酸酯同此。

化合物	$\nu_{C=O}$ (厘米$^{-1}$)	ν_{C-O} (厘米$^{-1}$)	
Ar-C(=O)-OCH_3	1724 ($CHCl_3$) 或 1730 (CCl_4)	ν_1 1300—1250 ν_2 1150—1100	
2-萘-C(=O)-OCH_3	1724	ν_1 1300—1250 ν_2 1150—1100	
2-萘-O-C(=O)-CH_3	1773 1763		
菲-$COOCH_3$	1724	ν_1 1300—1250 ν_2 1150—1000	
C_6H_5-C(=O)-O-(甾体, 17-OH)	1724	ν_1 1258 ν_2 1064	3510 (OH) 1493(苯环) 702 (芳环面外弯曲振动)
利血平	1713 1732 (脂肪酯)		$CHCl_3$ 溶液
赤芍苷	1725—1700		Tetrahedron, 28, 4309 (1972) 3400(宽,OH) 1605 1588 (苯环)(KBr)

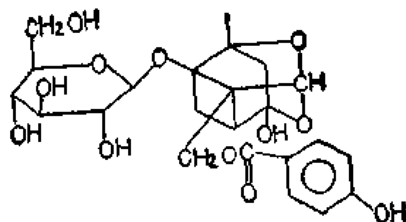
对位单取代苯甲酸酯类中供出电子的取代基使 $\nu_{C=O}$ 下降；吸电子的基团则上升．例如对位甲基或氨基苯甲酸酯的羰基小于苯甲酸酯，而硝基化合物比其高．赤芍中的苷1 (albiflorin) 和苷2 (oxypaeoniflorin)，后者的芳香酸羰基波数因苯环对位多一羟基而降低10厘米$^{-1}$．





(苷 1)

$\nu_{C=O}^{KBr}$ 1720 厘米$^{-1}$
1760 (内酯)厘米$^{-1}$

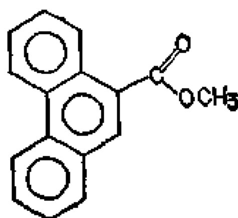


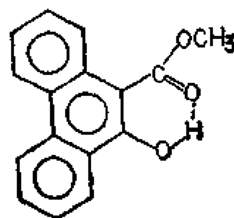
(苷 2)

1710厘米$^{-1}$

邻羟基或氨基苯甲酸酯类同 β-酮酯有相似之处,有六元环氢键螯合,但因苯环的双键不固定,因此螯合不及 β-双酮类($\nu_{C=O}$ 1640 厘米$^{-1}$)或 β-酮酯类强 ($\nu_{C=O}$ 1650厘米$^{-1}$),因此羰基峰的位置仅比苯甲酸酯低~40 厘米$^{-1}$. 将邻位羟基酰化后,酯羰基出现在正常位置(1724 厘米$^{-1}$). 由此可见螯合是确实存在的.

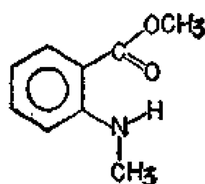
在稠环体系的芳香环中,双键位置比较固定,因此邻位羟基同羰基的螯合强. 例如菲类酯的羰基同邻位羟基取代的酯相比,$\nu_{C=O}$ 下降 75 厘米$^{-1}$.

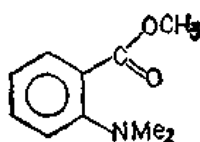




$\nu_{C=O}$ 1725厘米$^{-1}$　　　　1650厘米$^{-1}$

邻位氨基取代的芳香酯与羟基取代有同样的现象. 当氮原子上的氢全部被烷基取代后,酯羰基恢复到正常位置.

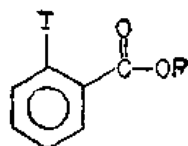


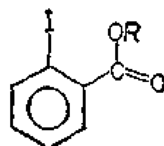


$\nu_{C=O}$ 1685 厘米$^{-1}$　　　　1727 厘米$^{-1}$(正常)

邻、间或对位凡是有吸电子取代基均使苯对羰基的影响减小,从而使羰基吸收峰波数有所回升. 例如邻位苯甲酸双酯(~1730 厘米$^{-1}$)就比苯甲酸酯(1724 厘米$^{-1}$) 高 4 厘米$^{-1}$.

邻位卤素或极性基取代后,固相中有顺、反二种不同定向的异构体,顺式羰基与卤素之间有场效应, 羰基波数升高, 二峰相隔 10 厘米$^{-1}$以上. 如邻位碘代苯甲酸酯 [*J. Chem Soc.*, 661 (1961)].





顺式 ($\nu_{C=O}$ 1740)　　　　反式 ($\nu_{C=O}$ 1726)

邻位其它卤素或甲氧基等取代的苯甲酸酯，在四氯化碳溶液中均是双峰，高波数（～1740 厘米$^{-1}$）的羰基是顺式构象，低波数（～1730厘米$^{-1}$）乃反式构象。取代在间位或对位者，羰基均是单峰。例如：

R	o-(厘米$^{-1}$)	m-(厘米$^{-1}$)	p-(厘米$^{-1}$)
H	1730	1730	1730
CH_3	1728	1742	
OCH_3	{1736, 1718}	1728	1723
F	{1741, 1726}	1733	1732
Cl	{1744, 1727}	1735	1731
Br	{1744, 1727(肩)}	1734	1734
I	{1740, 1727(肩)}		
NO_2	1747	1738	1737
	{1750, 1735}		

当酯基二个邻位均有大基团时，立体位阻迫使酯羰基偏离苯环面，失去共轭，羰基波数升高，如2,4,6-三硝基-3-甲氧基-5-甲基苯甲酸甲酯的波数是 1740 厘米$^{-1}$(研糊)。

12-4-9 杂环酯

吡咯环具有供出电子的性质，故酯羰基波数低于正常酯基，在～1720 厘米$^{-1}$。当吡咯失去质子成负离子后，降至～1600 厘米$^{-1}$。

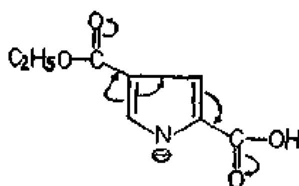


表 12-14　各种吡咯酯羰基吸收峰波数(厘米$^{-1}$，$CHCl_3$ 溶液)

吡咯-2-甲酸乙酯（2-$COOC_2H_5$）	$\nu_{C=O}$	θ*	吡咯-3-甲酸乙酯（3-$COOC_2H_5$）	$\nu_{C=O}$	θ*
3,5-Me	1678	500	2,4-Me	1683	540
3,4,5-Me	1669	460	4-$COOC_2H_5$	1723	280
3,4-Me,5-$COOC_2H_5$	1691	420	2,4-Me-5-CHO	1697	450
3,5-Me-4-COMe	1678	430	2,5-Me-4-CN	1697	550

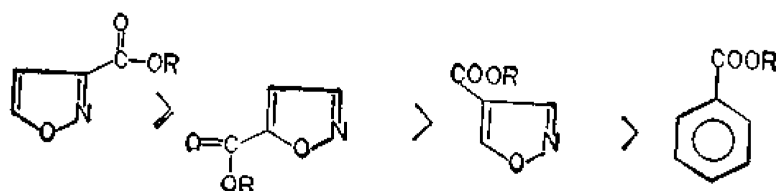
吡咯、噻吩和呋喃环的 2 位电荷比 3 位富裕，因此 2-位羰基吸收峰波数比 3-位的

低。表 12-14 列有吡咯酯的数据。

呋喃酯和噻吩酯相比，前者 $\nu_{C=O}$ 波数比后者高，一般可能认为是电性效应，其实很可能是场效应的缘故，因为 α,β-不饱和呋喃和噻吩酯的羰基波数是相同的。

	$\nu_{C=O}$（厘米$^{-1}$）
噻吩-2-COOR	1707—1704
呋喃-2-COOR	1723—1717
噻吩-2-CH=CH-COOR	1703±2
呋喃-2-CH=CH-COOR	1703±2

在异噁唑分子中释放电子趋势是 4>5≥3 位，因此 4 位酯基峰的波数比3和5位的低，但是苯环的趋势更大，故它们的 $\nu_{C=O}$ 波数比芳香酯分别高 2—8；9—12 和17—18 厘米$^{-1}$。



12-4-10 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OX$ 类酯

式中 X 指碳原子外的其它原子。

（1）X 是氮原子（$R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ON<$）

羰基吸收峰范围在 1810—1710 厘米……

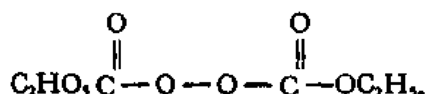
(2) X是硅或金属汞、锡等

此类酯羰基波数降低，理由同 (1).

	$\nu_{C=O}$ (厘米$^{-1}$)
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OSiMe_3$	1715
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Hg-C_2H_5$	1580
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Hg-C_6H_5$	1580
$(CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-)_2Sn\begin{smallmatrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{smallmatrix}$	1580

(3) 过氧酯 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-OR'$

过氧酸酯 (peroxyesters) 与上述 $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OX$ 酯中X的极性一样，R'O—极性较大，故 $\nu_{C=O}$ 升高至1765厘米$^{-1}$附近．双过氧酯在1818和1799 厘米$^{-1}$ (CCl_4)，如



12-4-11 硫醇酯

(1) 脂肪族硫醇酯

硫醇酯分子中的硫原子电负性没有氧原子强，因此 —I比氧弱，从而供电子共轭效应



(+C) 起主导作用，使酯基波数比正常酯 (1740厘米$^{-1}$) 低约50厘米$^{-1}$，降至1698—1690厘米$^{-1}$区.

但光用电负性来解释，理由还是不够充分的，因为硫原子的电负性充其量也至少应该同碳原子一样，为什么硫醇酯的吸收峰比酮基(1720厘米$^{-1}$)低呢?很可能是硫原子上的孤电子对与羰基的π电子云交盖，羰基上电荷密度增加，构成极限式，$-\overset{O^-}{\overset{|}{C}}=S^+-R'$ 的缘故. Baker 等 [*J. Am. Chem. Soc.*, 82,1923, (1960)] 曾提出硫原子的 3*d* 空轨道与羰基π电子交盖，产生 $-\overset{O^{\oplus}}{\overset{|}{C}}=S^{\ominus}$. 前一种说法较为合理，因为在芳香硫醇酯 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-Ar$中硫原子的电子对移向芳环，因此 $\nu_{C=O}$ 不是降低而是升高的．可对比表12-15中第一和第三类化合物的羰基峰波数 ($\nu_{C=O}$).

α-卤代硫醇酯同其它卤代羰基化合物一样，有旋转异构体，故羰基呈双峰．一个峰的

表 12-15 各类硫醇酯 ($R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—S—R'$) 的羰基峰位置(厘米$^{-1}$)

类别 R	R'	$\nu_{C=O}$	实例 (CCl$_4$ 溶液)
(1) 烷基	烷基	1698—1690	$CH_3C(=O)—SC_4H_9$ 1695
			$CH_3CH_2C(=O)—S—C_4H_9$ 1691
(2) 芳香基	烷基	1670—1665	$C_6H_5—C(=O)—S—C_2H_5$ 1669
			$C_6H_5—C(=O)—S—C_4H_9$ 1665
			$C_6H_5—C(=O)—S—CH_2C_6H_5$ 1665
(3) 烷基	芳香基	~1710	$CH_3C(=O)—S—C_6H_5$ 1711
			$C_6H_5—C(=O)—S—C_6H_5$ 1710
(4) $R—CH(X)—$	烷基或芳基	1710—1669	$Cl—CH_2C(=O)—S—C_4H_9$ {1699(正常值) 1671(降低)}; $ClCH_2C(=O)—SC_6H_5$ {1725 1691}
			$Cl_2CHC(=O)—S—C_4H_9$ {1703(略升高) 1682(降低)}; $Cl_2CHC(=O)—SC_6H_5$ {1736 1700}
			$Cl_3CC(=O)—S—C_4H_9$ 1699; $Cl_3CC(=O)—SC_6H_5$ 1711
			$BrCH_2C(=O)—S—C_4H_9$ {1691 1669}; $BrCH_2C(=O)—SC_6H_5$ {1710 1695}
			$F_3CC(=O)—S—C_4H_9$ 1710; $F_3CC(=O)—S—C_6H_5$ 1722
(5) $R—CH(SH(SR))—$	烷基或芳基	~1675	$2\text{-}CH_3O—C_6H_4—C(=O)—SC_6H_5$ 1700, 1652 (CCl$_4$)
(6) 芳香基	芳香基	~1685	$2\text{-}HO—C_6H_4—C(=O)—SC_6H_5$ 1640 (CCl$_4$)
			$O_2N—C_6H_4—C(=O)—SC_6H_5$ 1683

类别 R	R′	$\nu_{C=O}$	实　例　(CCl₄溶液)
			1-萘基—C(=O)—SC_6H_5　1683, 1690
(7)　烷基	插烯烷硫	1685—1665	$C_2H_5-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH=CH-S-C_2H_5$　$\begin{cases}1682\\1669\end{cases}$
			3-($S-CH_3$)环己-2-烯酮　1665(液)
			CH_3, S, CH_3 取代的二氢噻喃乙酮　1665(液)

波数是正常的，见表 12-15 中 (4)．另一个峰波数反而低于没有卤素取代的酯，降低的理由不明．插烯硫醇酯的 $\nu_{C=O}$ 是降低的，见表 12-15 中 (7)．

(2) 芳香族硫醇酯

当芳香基连在硫原子上($R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-S-Ar$)羰基波数比 $R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-S-R'$ 类的高(~1710 厘米⁻¹)，即所谓烯酯效应．硫上孤电子对部分转移到芳环，使之同羰基的 π 电子云的交盖趋势降低，$\nu_{C=O}$ 有所升高，但比 $R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OAr$ 升高的幅度小．

	$\nu_{C=O}$ (厘米⁻¹)		$\nu_{C=O}$ (厘米⁻¹)
$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-SR'$	~1695	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OR$	~1740
$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-SAr$	~1710	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OAr$	~1760
$\Delta\nu$	15	$\Delta\nu$	20

当芳香基连在羰基碳上，$Ar-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-S-R'$，芳环与羰基共轭，$\nu_{C=O}$ 波数通常是变小的．芳环上有取代基时，要考虑取代位置及其电性，如邻位卤素取代的芳香硫醇酯，出现二个羰基峰．其中一个波数反而升高．可能是在S-顺式构型中有场效应的关系．而邻位

12-4-12 硅醇酯和硒醇酯



(1) 硅醇酯 ($R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SiR_3$)

所有这类化合物的羰基波数均在 1618 厘米$^{-1}$，显得特别的低，认为是 $d\pi p\pi$ 结合 [*Can. J. Chem.*, **41**,235 (1963)].

如果烷基被芳环取代，按理 $\nu_{C=O}$ 应变动，但事实上并不是这样。硅原子的电负性很低，当然羰基波数应比电负性强的氧酯低，但光是这个因素幅度不可能降得如此大。



(2) 硒醇酯 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Se-R'$ [参看*Bull. Soc. Chem. Belges*, **71**, 260(1962)].

	$\nu_{C=O}$ (厘米$^{-1}$,CCl_4 溶液)
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SeC_6H_5$	1712
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Se-C_6H_5$	1723
$CH_3CH=CHCH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Se-CH_2CH_2CH_2CH_3$	1681
$CH_3-CH=CH-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Se-C_6H_5$	1695
$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$	1675
$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Se-C_6H_5$	1686

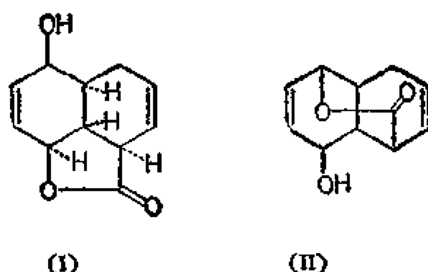
12-5 内　酯

内酯第一特征峰是羰基伸缩振动 ($\nu_{C=O}$)。第二特征峰是 ν_{C-O-C}，同一般酯出现的区域相近，在 1335—1000 厘米$^{-1}$。

羰基特征峰受下列三种因素影响较大:

(1) 环的因素

内酯是环状酯，故此类化合物的羰基吸收峰波数与环的张力关系最为密切。六元环无张力，同正常开链酯，$\nu_{C=O}$ 在 ~1740 厘米$^{-1}$。环变小，张力加大，键的杂化产生变动，羰基波数相应升高。如丙内酯比一般酯或六元内酯的峰增加 85 厘米$^{-1}$以上。当然四元环内酯波数>五元环>六元环内酯。表 12-16 列举它们的范围及增减的幅度。从羰基峰的位置可以推定内酯环的大小。如伍德瓦特在合成利血平的工作中，有一中间体可能是内酯 I 或 II，根据红外光谱氯仿溶液中羰基吸收峰的位置在 5.68 微米 (1760 厘米$^{-1}$) 确定为五元内酯 (I)。

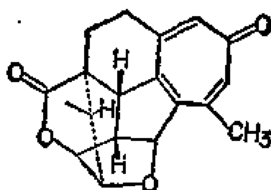


(I) (II)

表 12-16 环大小不同的内酯 $\nu_{C=O}$ 范围(厘米$^{-1}$)

环的大小	$\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$	ν_{C-O-C}
正常酯	~1740		1335—1000
六元环内酯 (δ-内酯)	1750—1735	0	
五元环内酯 (γ-内酯)	1780—1754	+35	
四元环内酯 (β-内酯)	1885—1820	+100	
甾体分子中螺内酯 (spiro-lactones)			
δ-螺内酯	1793—1786	+45	
γ-螺内酯	1780—1774	+30	

当内酯环同其它环骈联,引起环张力增大,羰基振动频率升高。如骈三环的六元内酯(tricyclic lactones) $\nu_{C=O}$ 高至 1770—1764 厘米$^{-1}$。从海南岛三尖杉植物中分到的抗癌活性物质海南粗榧内酯 $\nu_{C=O}$ 在 1770 厘米$^{-1}$即为一例。



(2) 双键的因素

双键与羰基共轭,即 α,β-不饱和内酯的 $\nu_{C=O}$ 比相应的饱和内酯波数低 ~20 厘米$^{-1}$。此类内酯如果 α-碳上有氢原子,羰基常为双峰。尤其是 α-无取代基的 α,β-不饱和 γ 或 δ-内酯。一叶秋碱就是一例: 1800 厘米$^{-1}$ (小尖峰) 和 1745 厘米$^{-1}$(强尖峰)为羰基峰。1630 厘米$^{-1}$是双键峰。氢化一叶秋碱只有 1770 厘米$^{-1}$一个羰基峰(参看图 4-4)。

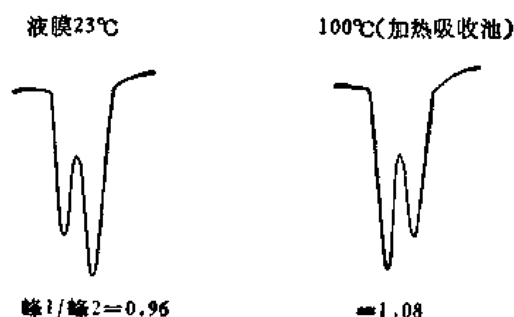
当 α—H 被氘取代后羰基变成单峰,由此证明双峰产生于 $\nu_{C=O}$ 同 δ=C—H 的倍频之间的费米共振。亦即 α,β-不饱和 γ-内酯在四氯化碳溶液中羰基呈双峰 (ν_A~1784 厘米$^{-1}$和 ν_B~1742厘米$^{-1}$)是 $\nu_{C=O}$ 基频$\left(\nu_1=\frac{1}{2}(\nu_A+\nu_B)=\frac{1}{2}(1784+1742)=1763 \text{ 厘米}^{-1}\right)$和 δ=C—H 的倍频($2\nu_2=2\times 869$ 厘米$^{-1}$ = 1738 厘米$^{-1}$)之间费米共振产生的。因此只要含有下列部分结构的不饱和内酯,羰基均应是双峰。当然也有个别例外,如



羰基为单峰。

有些饱和的五元环内酯羰基也是双峰，同样是由于某个基团的综合峰频率与羰基频率靠近，彼此之间发生费米共振的结果。

两个峰的相对强度对溶剂的极性比较敏感，而与浓度无关。例如β-己基-α,β-不饱和戊内酯当溶剂极性增大时，高波数峰强度减弱，低波数峰的强度增加。另外与温度亦有关系，温度升高，峰加强。



双键与内酯环的醚氧原子相邻，就同烯醇酯一样，$\nu_{C=O}$ 反而升高 20—30 厘米$^{-1}$。在芳环化合物中上升 25 厘米$^{-1}$。

今将γ和δ-内酯中双键对酯基峰的影响列于表 12-17。

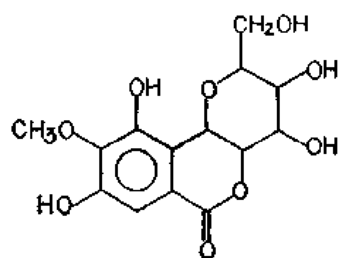
表 12-17 γ和δ-内酯中双键对羰基位置的影响(厘米$^{-1}$)

$\nu_{C=O}$	1770	1750	1800	1738	1718	1760
$\Delta\nu$		−20	+30		−20	+22

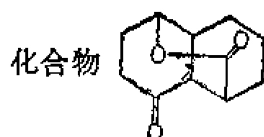
上述不饱和内酯分子中双键的伸缩振动特征峰（$\nu_{C=C}$）大部分在 1630—1620 厘米$^{-1}$。

(3) 相的因素

内酯化合物溴化钾片羰基吸收峰偶而会出现小裂分的现象，例如矮茶素含一分子结晶水的低熔点晶体，羰基单峰（$\nu_{C=O}$ 1710 厘米$^{-1}$）；高熔点的无水晶体分成二个强度相等的峰（$\nu_{C=O}$ 1689 和 1663 厘米$^{-1}$）(参看图 1-4)。



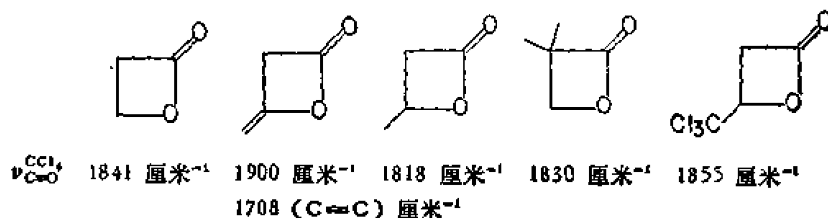
矮茶素

化合物  在氯仿溶液中二种羰基分辨不好，但在碘化钾片中分得很好（1724 和 1710 厘米$^{-1}$）。

下面按内酯环的大小顺序分类讨论之。

12-5-1 β-内酯

四元内酯的羰基吸收峰在固相中为 1885—1820 厘米$^{-1}$，多数在 ~1840 厘米$^{-1}$. 比六元和七元内酯高 80—100 厘米$^{-1}$，是由环的张力和键的杂化引起的。内酯另一特征峰 ν_{C-O-C} 位置同正常酯相同。



$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1841 厘米$^{-1}$　1900 厘米$^{-1}$　1818 厘米$^{-1}$　1830 厘米$^{-1}$　1855 厘米$^{-1}$

1708（C=C）厘米$^{-1}$

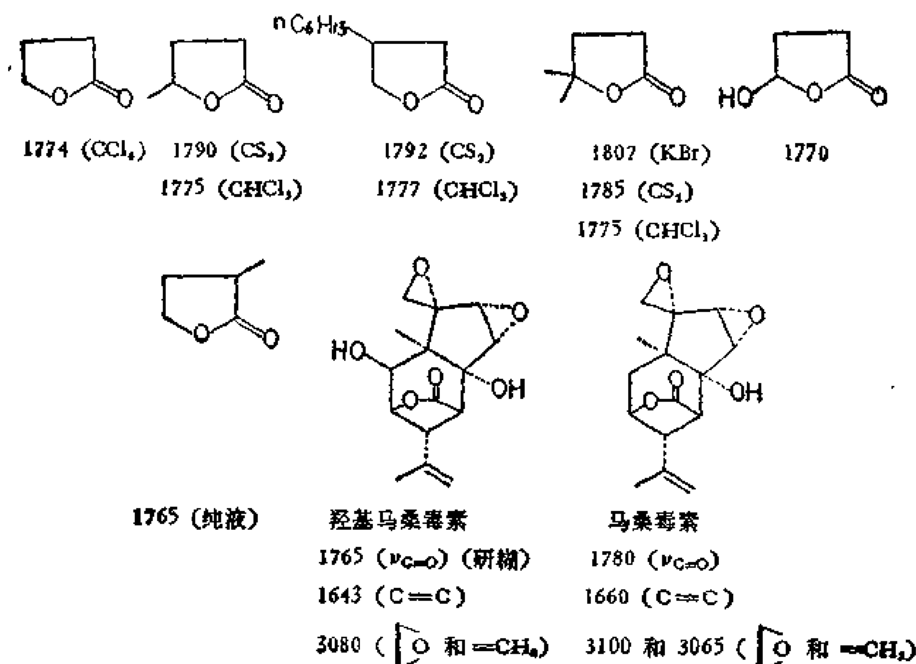
12-5-2 γ-内酯

γ-内酯分饱和、α-卤代和不饱和内酯三类。

(1) 饱和 γ-内酯

固相 $\nu_{C=O}$ 在 1780—1754 厘米$^{-1}$；四氯化碳溶液中的范围是 1795—1770 厘米$^{-1}$；氯仿溶液是 1785—1770 厘米$^{-1}$。当羰基的 α-碳是—CH_2—时，就应该在 1425 厘米$^{-1}$附近出现 —CH_2—C(=O)—O—的剪式振动特征峰。在 1200—1100 厘米$^{-1}$区还有 ν_{C-O-C} 吸收峰。

各类化合物中 γ-内酯的 $\nu_{C=O}$ 吸收位置罗列于下：

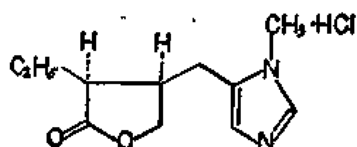


1774 (CCl_4)　1790 (CS_2) 1775 ($CHCl_3$)　1792 (CS_2) 1777 ($CHCl_3$)　1807 (KBr) 1785 (CS_2) 1775 ($CHCl_3$)　1770

1765（纯液）

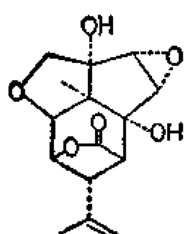
羟基马桑毒素：1765 ($\nu_{C=O}$)（研糊）；1643 (C=C)；3080（环氧 和 =CH_2）

马桑毒素：1780 ($\nu_{C=O}$)；1660 (C=C)；3100 和 3065（环氧 和 =CH_2）



1763 (KBr) 1615 (C=C,C=N)

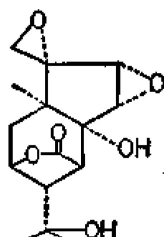
{1174, 1024} (ν_{C-O-C})



马桑宁

1760,1740 (KBr)

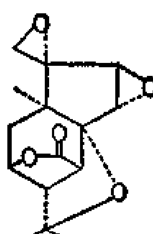
1758 ($CHCl_3$)



马桑亭

1780 ($\nu_{C=O}$)

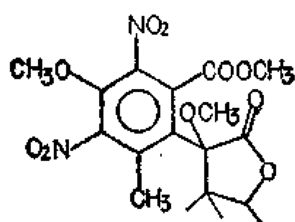
3250, 3100 (OH)



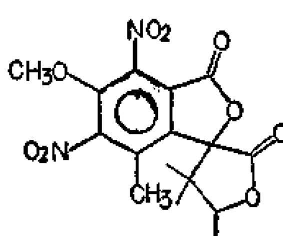
阿朴马桑毒素

1789, 1773 } ($\nu_{C=O}$,KBr)

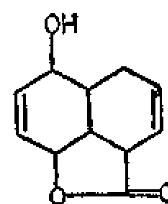
1786 ($\nu_{C=O}$,$CHCl_3$)



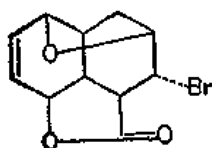
{1785(研糊), 1740(开链酯)}



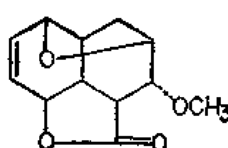
{1785(研糊), 1740(酚酞酯)}



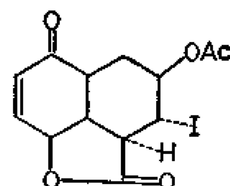
1754 ($CHCl_3$)



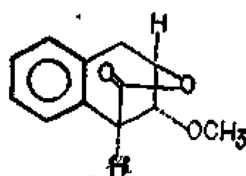
1770 ($CHCl_3$)



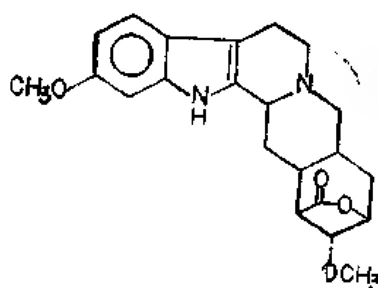
1754 (KI)



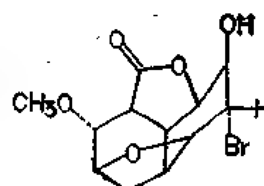
1773 (KI)



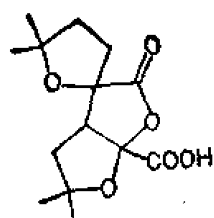
1786 ($CHCl_3$)



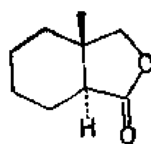
1783 (KI)



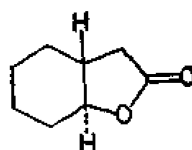
1779 ($CHCl_3$)



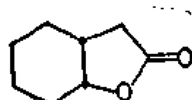
1792（研糊）
1795（KBr）



1775（$CHCl_3$）



1793（特强）1710（弱）（CCl_4）
1779（强）1716（弱）（$CHCl_3$）



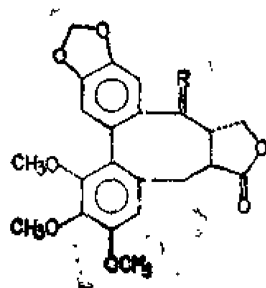
1775（纯液）



1785（纯液）

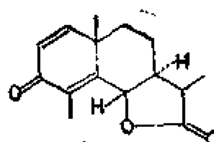


1780

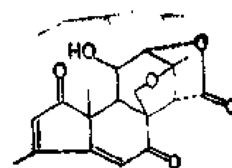


R＝C(H)(OAc) {1767（$CHCl_3$）, 1729（乙酰基）}

R＝O {1770（$CHCl_3$）, 1665（大环酮）}

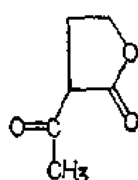


{1786(研糊), 1667(不饱和酮)}
1639（C＝C）
1613（C＝C）

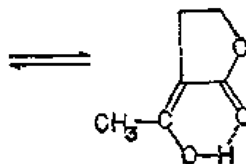


Samaderin A
1800($CHCl_3$)
3500(OH)
1780（五元不饱和酮）
1720（六元不饱和酮）
1670（交叉共轭双酮）

饱和γ-内酯中能烯醇化产生螯合的，$\nu_{C=O}$ 急剧下降，如乙酰-γ-丁内酯有三个羰基峰：未烯醇化（A）的内酯峰 1773 厘米$^{-1}$、乙酰羰基峰 1718 厘米$^{-1}$和烯醇式（B）氢键螯合的内酯峰 1656 厘米$^{-1}$。



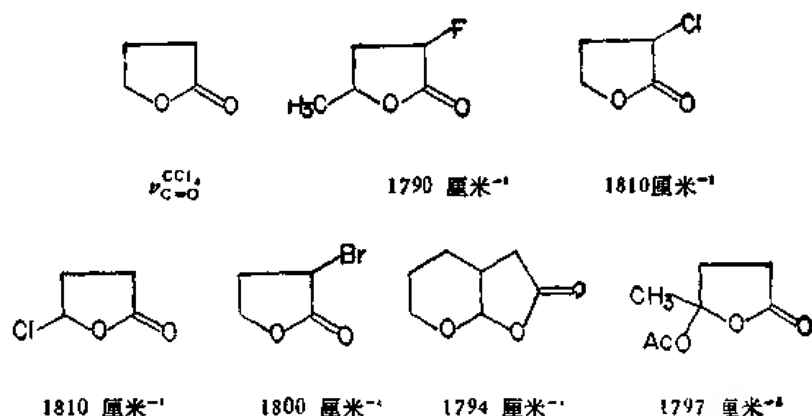
（A）



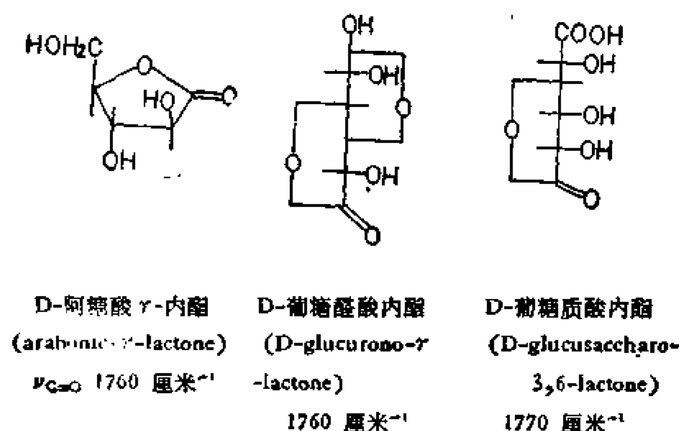
（B）

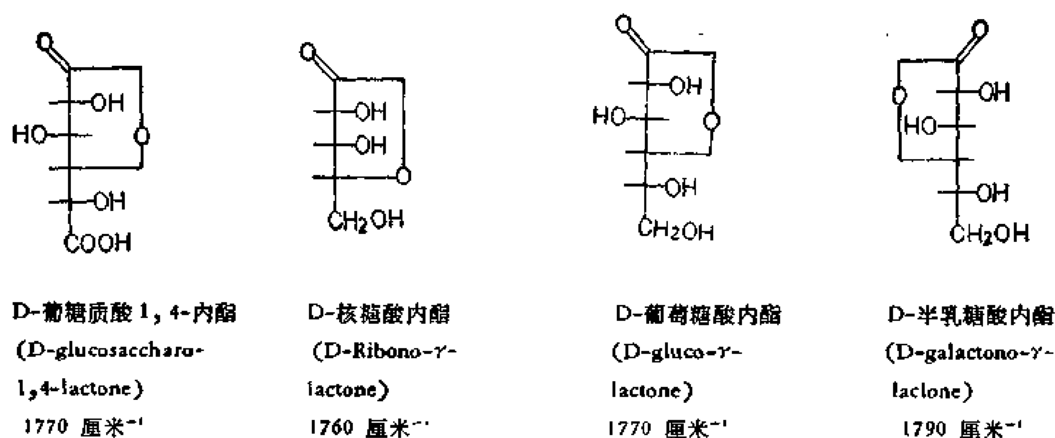
极性基取代的γ-内酯：无论极性基取代在环的何位均使 $\nu_{C=O}$ 波数升高。对比下列

诸化合物：

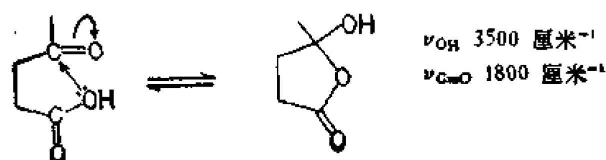


α-羟基-γ-内酯：五元环的糖内酯羰基峰在 1790—1760 厘米⁻¹。





γ-羟基内酯 (lactol)：γ-羰基羧酸适巧能环合成羟基内酯，有如下互变异构体存在，使该类化合物的羰基吸收峰异常，并有明显的羟基吸收峰。



(2) 不饱和 γ-内酯

可以分 $\Delta^{\alpha\beta}$, $\Delta^{\beta\gamma}$ 以及环内、环外双键等数种类型，$\nu_{C=O}$ 峰如下：



$\nu_{C=O}$ 1780—1754 厘米$^{-1}$　ν_1 1790—1777 厘米$^{-1}$　1805—1785 厘米$^{-1}$

ν_2 1766—1740 厘米$^{-1}$

α,β-不饱和 γ-内酯：α-碳上有氢原子者，羰基峰常为双峰，并向长波移动：ν_1 1790—1777 厘米$^{-1}$；ν_2 1765—1740 厘米$^{-1}$，二峰相对强度与溶剂极性及温度等有关，已如前述。

今将 $\Delta^{\alpha\beta}$-γ-内酯在不同极性的溶剂中测定的羰基峰位置及强度比数据列在表 12-18 中。从 β-正己基 α,β-不饱和 γ-内酯的数据可以看出氯仿极性大于四氯化碳，峰 (2) 强度增加，因此强度比值减小，甲醇中的强度比值就更小。

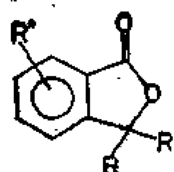
表 12-18　R-取代化合物在不同极性的溶剂中二个羰基峰的位置及强度比（厘米$^{-1}$）

R	羰基吸收峰		强度比	溶剂
	峰 (1)	峰 (2)	(峰 (1)/峰(2))	
H	1784	1742	12.6	CCl_4
	1777	1745	1.4	$CHCl_3$
n-C_6H_{13}	1787	1754	2.5	CCl_4
	1785	1750	0.37	$CHCl_3$
	1783	1741	0.25	CH_3OH
	1787	1745	2.45	CCl_4
	1785	1750	0.36	$CHCl_3$
	1786	1758	1.85	CCl_4
	1789	1754	0.24	$CHCl_3$
和	1782	1765	1.92	CCl_4
	1779	1764	1.41	CCl_4

β,γ-不饱和-γ-内酯：双键处于内酯环的醚氧原子一边，起到乙烯效应，使 $\nu_{C=O}$ 波数升高到 1805—1785 厘米$^{-1}$；少数高达 1880 厘米$^{-1}$。环外双键却使 $\nu_{C=O}$ 波数降低，因而波数比相应的环内羰基小。有氢键螯合的不饱和内酯 $\nu_{C=O}$ 低于 1700 厘米$^{-1}$。共轭芳

表 12-19 $\Delta^{\alpha\beta}$ 和 $\Delta^{\beta\gamma}$-γ-内酯羰基位置对照表(厘米$^{-1}$)

$\Delta^{\alpha\beta}$-γ-内酯 ν_1 1790—1777； ν_2 1765—1740	$\Delta^{\beta\gamma}$-γ-内酯 1805—1785
1785 1755 (CS_2) 1784 1742 (CCl_4) 1775 1745 (纯液)	1800 (CCl_4)
1755； 1650 ($CHCl_3$) 1779； 1764 (CCl_4)	ν_1 1791；ν_2 1709 (弱) ($CHCl_3$) 1819； 1708 (弱) (CCl_4)
1782； 1765 (CCl_4)	ν_1 1806； ν_2 1722 (CCl_4) 1799 1681 (液膜)
1681 (强)； 1653 (KBr, 小尖峰) 1605 (中强)	1800 1680 (CCl_4)
1764； 1667 (KI)	1776 (纯液)
1670； 1740 (普通酯)	1801—1762 (双峰)，与Y有关 1673—1660(中、C═C)，与Y无关
1750	同上
1787—1760	1780
1776(纯液)	1790

表 12-20 酚酞  分子中羰基吸收峰及环 C—O—C 振动特征峰位置(厘米$^{-1}$)

R	R′	R″	$\nu_{C=O}$	ν_{C-O-C}(环内)	相
H,R	H,R	H	1770—1750	1250—1200, 1060—970	CCl_4
CH_2COR	H	H	1770—1760	—　—	
OCOR	H	H	1780—1760	1070—1050, 975	研糊
NHR	H	H	1780—1715	1095—1050, 900—847	研糊
NHCONHR	H	H	1780—1718	1073—1050, 930—893	研糊
NMe_2	H	H	1757		
=NR	=NR	H	ν_1 1810—1800 (强) ν_2 1710—1695 (强)		O　O
$=CH_2$	$=CH_2$	H	1780		$CHCl_3$
OR	H	H	1783 或 1768	1066—1050, 965—925	研糊
SR	H	H	1783 或 1768	1066—1050　965—925	研糊
OH	H	H	1770		
OH OMe Cl H	X, Y X=H,Cl $Y=H,SO_2NH_2$ SO_2Cl	H H H H	1800—1770	—　—	O　O
C_6H_5	C_6H_5	H	1773	1252　974	CCl_4
C_6H_5	H	H	1761	1203　1052	CCl_4
H	H	7—OH	1749		CCl_4
			1738		$CHCl_3$
H	H	7—CH_3	1738		$CHCl_3$
H	H	H	1778	1209　1039	CCl_4
			1761		$CHCl_3$
Br	H	H	1786	1215　984	CCl_4
C_2H_5	C_2H_5	H	1751	1212　1057	CCl_4
H	H	7—OCH_3	1782		CCl_4
			1754		$CHCl_3$

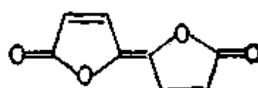
环上的取代基性质只能影响 $\nu_{C=O}$ 峰的位置,对 $\nu_{C=C}$ 峰无影响。同时在～1660 厘米$^{-1}$附近有 $\nu_{C=C}$ 吸收峰。现将 $\Delta^{\alpha\beta}$ 和 $\Delta^{\beta\gamma}$ 二种不饱和 γ-内酯的羰基吸收峰波数对照列入表 12-19。并附有 $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ 交叉共轭的 γ-内酯。

在 $\alpha\beta$-$\gamma\delta$ 共轭双内酯化合物中,二个内酯环有顺式和反式之分,它们的 $\nu_{C=O}$ 峰波数互不相同。



顺式

$\nu_{C=O}^{KBr}$ 1780 厘米$^{-1}$



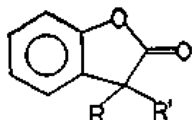
反式

1770 厘米$^{-1}$

(3) 酚酞 (phthalides)

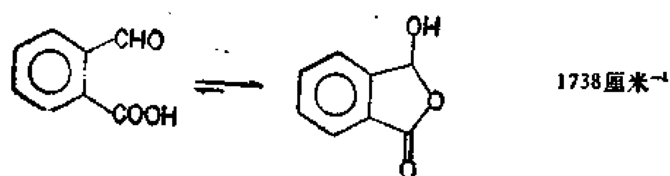
酚酞类内酯的吸收峰在非极性溶剂中 (CCl_4,CS_2) 大多在 1780 厘米$^{-1}$附近。极性溶剂 ($CHCl_3$ 等)中波数降低(~1760 厘米$^{-1}$)。芳环上取代基的电性对其也有一定影响。

异酚酞 (isophthalides) 波数比酚酞高一点。ν_{C-O-C} 也是如此。今将二者的特征峰分别列于表 12-20 和 12-21'。醚氧原子被硫取代后，同其它内酯化合物一样，波数降低。与相应的内酯比，$\nu_{C=O}$ 波数降低~80 厘米$^{-1}$。

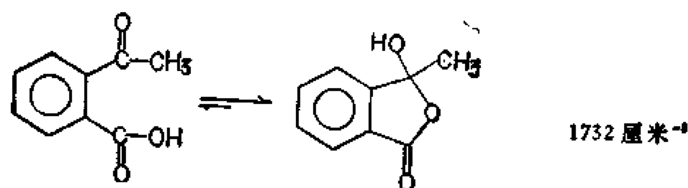
表 12-21 异酚酞  羰基及芳环特征峰位置(厘米$^{-1}$)

R	R′	$\nu_{C=O}$	芳环 $\nu_{C=C}$	相
H	H	1802		CCl_4
		1818		熔融
H	φ	1805	1618	$CHCl_3$
H	Br	1821	1626	$CHCl_3$
H	OC_2H_5	1818	1621	$CHCl_3$
=O	=O	ν_1 1833		研糊
		ν_2 1740		

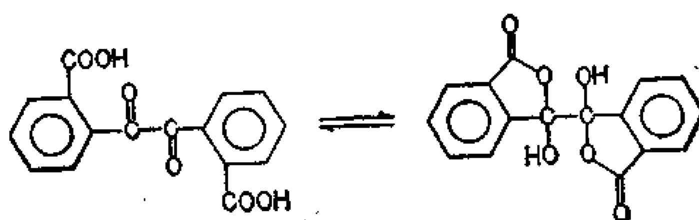
此外有一些多官能团的芳香化合物(酸、酮、醛)异构成 3-羟基酚酞，在 1745—1730 厘米$^{-1}$区出现羰基峰。



1738厘米$^{-1}$



1732 厘米$^{-1}$

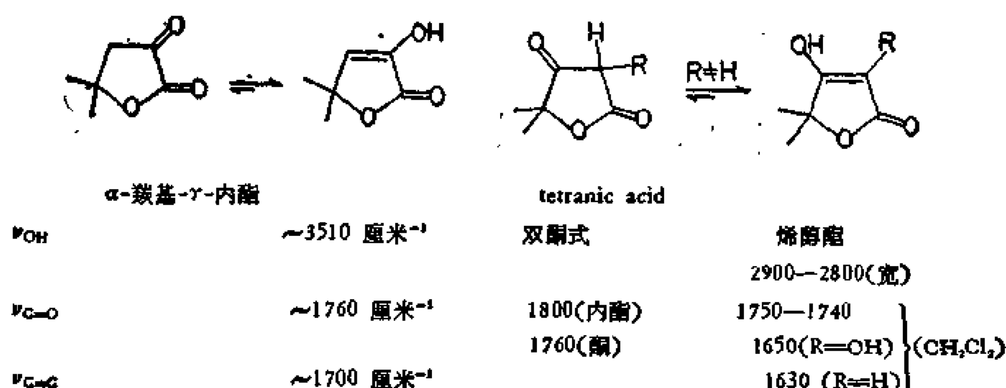


酮式	3-羟基酚酞
1698 厘米$^{-1}$(酮)	1692 厘米$^{-1}$(芳酮)
1683 厘米(羧酸)	1745 厘米$^{-1}$(羟基内酯)

(4) α-羰基-γ-内酯

未全部取代的α-羰基内酯有烯醇式。在光谱中除 $\nu_{C=O}$ 外，还出现羟基和双键的特征峰。

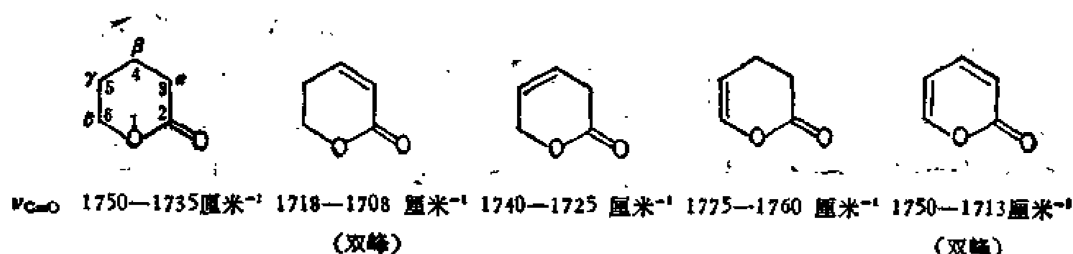
β-羰基内酯如 tetranic acid 也能烯醇化。在极性溶剂中以及 R ≠ H 时有利于烯醇酯。在二氯甲烷溶剂中出现宽的羟基峰，以及烯醇式的β-羟基α,β-不饱和酯的羰基峰和双键峰。



	α-羰基-γ-内酯	tetranic acid 双酮式	烯醇酯
ν_{OH}	~3510 厘米$^{-1}$		2900—2800(宽)
$\nu_{C=O}$	~1760 厘米$^{-1}$	1800(内酯) 1760(酮)	1750—1740 1650(R=OH) 1630 (R=H) (CH_2Cl_2)
$\nu_{C=C}$	~1700 厘米$^{-1}$		

12-5-3 δ-内酯

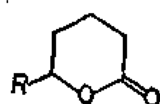
六元内酯分饱和及不饱和二大类。在不饱和一类中又有 $\Delta^{\alpha\beta}$, $\Delta^{\beta\gamma}$, $\Delta^{\gamma\delta}$ 及 $\Delta^{\alpha\beta,\gamma\delta}$ 等。它们在四氯化碳溶液中的羰基峰数据如下：



$\nu_{C=O}$ 1750—1735厘米$^{-1}$ 1718—1708 厘米$^{-1}$ (双峰) 1740—1725 厘米$^{-1}$ 1775—1760 厘米$^{-1}$ 1750—1713厘米$^{-1}$ (双峰)

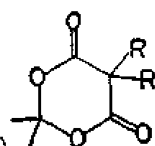
溶剂极性增大，波数降低 15—20 厘米$^{-1}$。下列δ-内酯在氯仿溶液中的羰基峰波数比在二硫化碳中低约 15 厘米$^{-1}$。

(1) 饱和δ-内酯(以下数据单位均为厘米$^{-1}$)

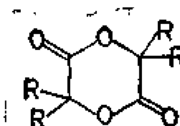


δ-内酯
1738 ($CHCl_3$)
1750 (CS_2) } R=H

1738 (R=OH)

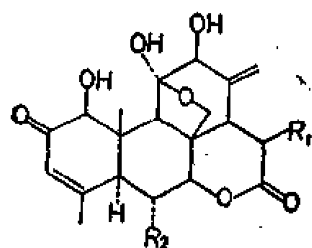


1,3 dioxanone
ν_1 1783—1770 ($CHCl_3$)
ν_2 1749—1735



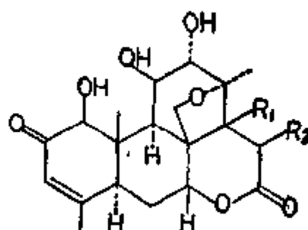
乙交酯(glycolide)
1745 (固) (R=H)

1767—1767(R=CH_3 或C_6H_5)



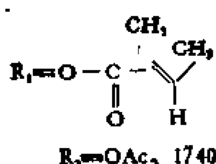
凤眼草酮
(ailanthone)
$R_1=R_2=H$

1735



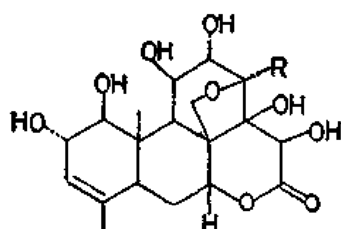
samaderine E
$R_1=OH$, $R_2=H$
1730 (C═O) 1670(不饱和酮)

鸦胆子苦素 D
(bruceineD)
$R_1=R_2=OH$
1712 (KBr) 1655(C═O) 1623 (C═C



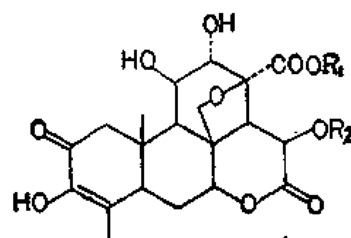
$R_2=OAc$, 1740

鸦胆子苦素 G
(bruceine G)
$R_1=H$, $R_2=OH$, 1724
1701 (C═C—C═O)



鸦胆子苦素 E (bruceine E)
$R=CH_3$, 1712 (KBr)
鸦胆子苦素 F(Bruceine F)

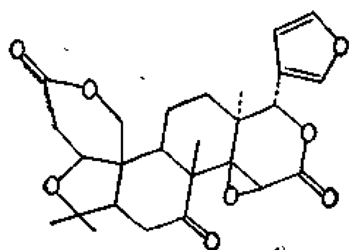
$R=CH_2OH$, 1712 (研糊)



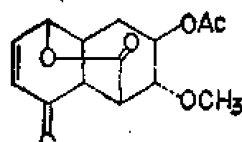
鸦胆子酚 (b rusatol)
$R_1=Me$, $R_2=CO\ CH=CHMe$, 1739

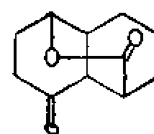
$R_1=Me$, $R_2=CO$ 1736

$R_1=Me$, $R_2=C(=O)-C_6H_5$ 1730 (KBr)
$R_1=H$, $R_2=H$ 1744 (研糊)



柠檬素 (limonin)
1758 (强),α-环氧基使 $\nu_{C=O}$ 升高.
1706 (六元酮)
3124, 1603, 876 (呋喃)

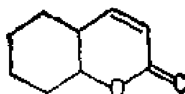




1739 ($CHCl_3$) 1724 (KI)
1681 (C═C—C═O) 1709 (六元酮)

(2) α, β-不饱和 δ-内酯

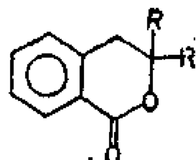
在溶液中 $\nu_{C=O}$ 是单峰，固相有时有费米共振现象，故为双峰。



1743 (CCl_4) 1725 (CS_2)
1729 ($CHCl_3$)

1730 (固)

macronin
1707

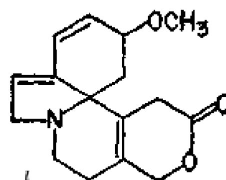


1708—1690 (dioxopyrans)
1595—1560 (共轭酮)

R=H, R'=ϕ 1730
R=Me, R'=ϕ 1715

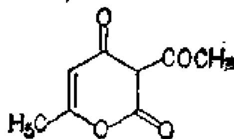
(3)β,γ-不饱和 δ-内酯

双氢刺桐碱
1730 (CCl_4)
1715 ($CHCl_3$)



β-刺桐碱
(β-erythroidine)
1730

喜树碱 (camptothecin)
1739 (KBr)



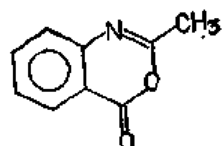
1721

(4)γ,δ-不饱和 δ-内酯

1767 (C=O)
1686 (C=C)

1776
1683 (C=C=O)
1639 (C=C)

1775 (固相)



1700

(5) α, β-γ, δ-不饱和δ-内酯

天然界较多见的是香豆素，如利胆药亮菌素（图 12-9）。此外有强心苷等各类化合物罗列于下：

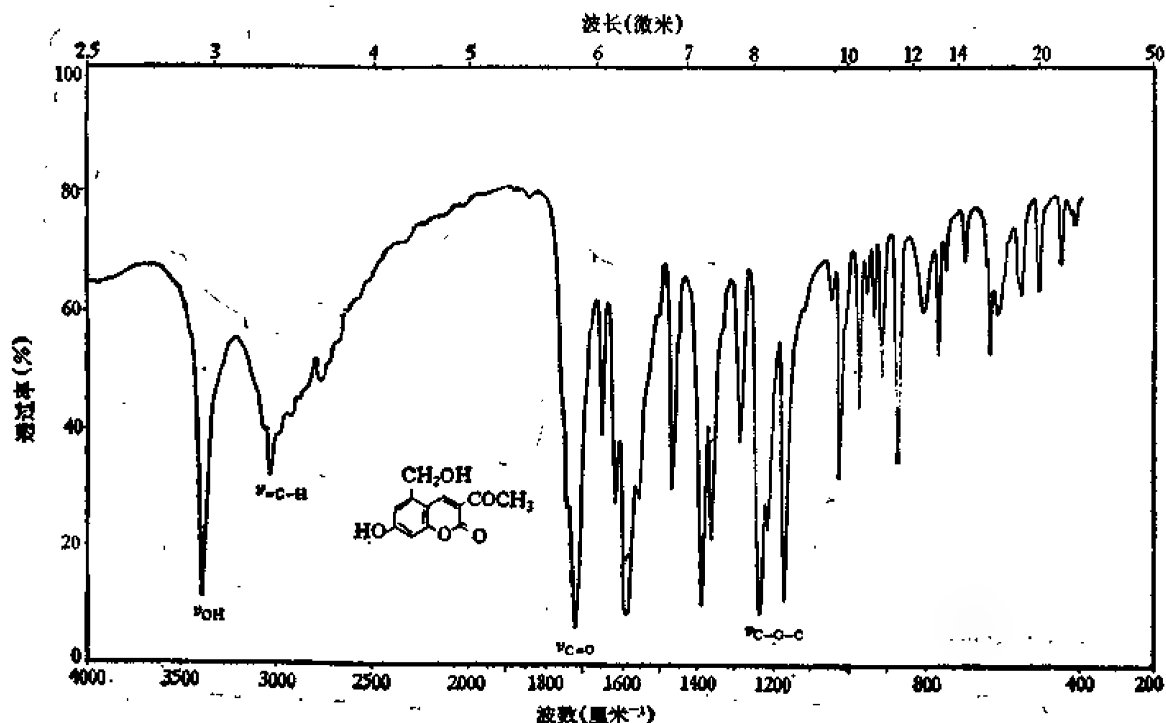
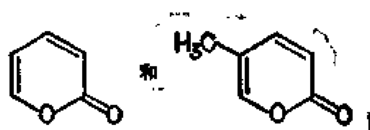
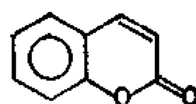


图 12-9 利胆药亮菌素，KBr 片



ν_1 1752（强）(CCl₄)
ν_2 1731（稍弱）

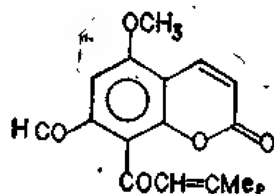
ν_1 1739（稍弱）(CHCl₃)
ν_2 1721（强）



香豆素

ν_1 1757 (CCl₄)
ν_2 1743

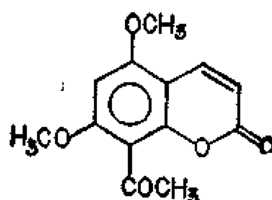
ν_1 1757 (CHCl₃)
ν_2 1731



当归内酯

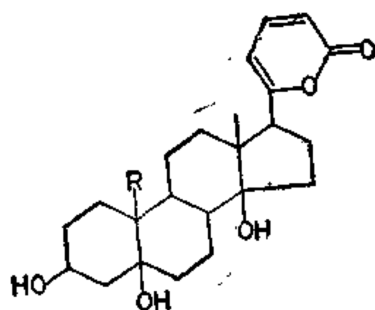
1737（内酯）

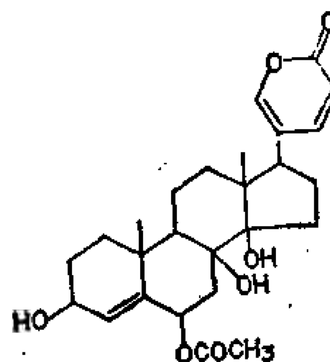
1667（不饱和酮）



1737（内酯）

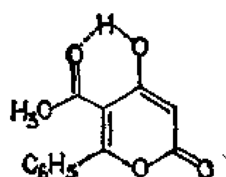
1710（芳酮）



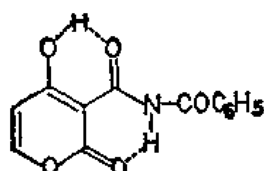


hellebrigenin
R=CHO, 1724, 1637, 1538
R=CH_2OH, 1709, 1634, 1538
(α-pyrrone)

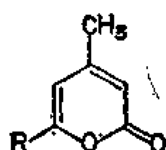
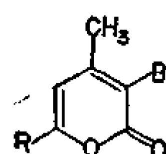
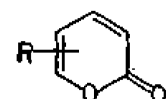
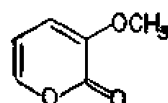
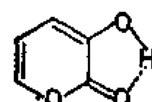
1720 (酯)
1638, 1538 (α-pyrrone)



1713
1676 (环外 C=O)



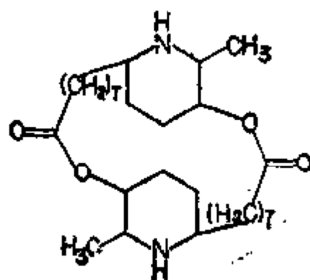
1725
1694 (苯甲酰)
1645 (酰胺)
3185 (ν_{NH})
2663 (ν_{OH}, 宽)

	$\nu_{C=O}$	ν环		ν_{CH}	相
	1736—1730 (强)	1647—1634 (中) 1567—1560 (强)	1220, 1140 1120(弱)	~840 (中)	CCl_4
	1730—1712 (强)	1645—1631 (中) 1536—1529 (弱)	~1160(弱)	可变	KBr 片 α-溴化后向长波移动
	1720				
	1725				
	1685 (ν_{OH} 3200, 宽峰,缔合)				α-OH 取代后，比溴移动更大

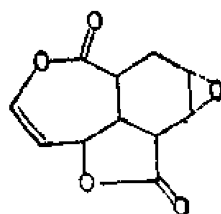
	1761—1745 (强)	1667—1613(中), 1555—1546 (中)	1264—1238 (强)		KBr
	1749	1634 1567	—	—	研糊
	1709—1685	~1630 ~1570	—	—	$CHCl_3$

12-5-4 大环内酯

大环无张力，因此 $\nu_{C=O}$ 峰同开链酯接近（1750—1730 厘米$^{-1}$）。



番木瓜碱 (carpaine)
$\nu_{C=O}$ 1730 (研糊)



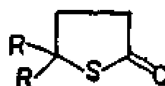
1750 (KI 片)

12-5-5 硫代内酯

硫原子取代了醚氧后，因其电负性较氧差，$\nu_{C=O}$ 往低波数移。大多数羰基峰在 1695 厘米$^{-1}$左右。它与一般内酯不同处是没有醚氧碳键的强吸收峰 (ν_{C-O-C}: 1335—1000 厘米$^{-1}$)，而代之以 ν_{C-S-C} 峰。下列化合物的 $\nu_{C=O}$ 数据除表明外，均是在四氯化碳中测定的数据。

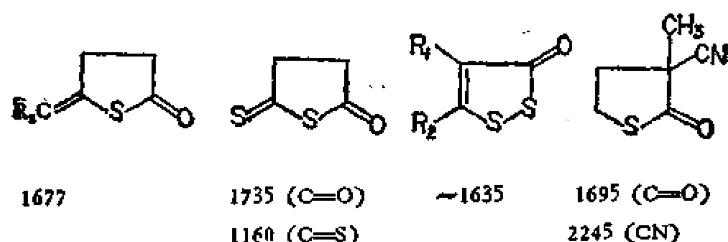


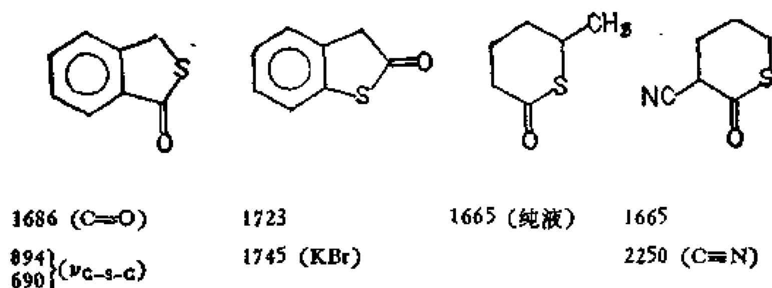


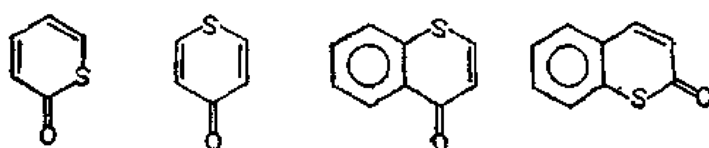


Δ^3 异构体	Δ^4 异构体	
R=H 1675	~1715 (或 1669)	R=H 或 CH_3 1705 (纯液)
R=CH_3 1687	1722	

α,β-不饱和内酯当 R = CH_3 时有 20% Δ^4 和 80% Δ^3 异构体，$\nu_{C=O}$ 分别出现在 1722 厘米$^{-1}$和 1687 厘米$^{-1}$。没有醇式异构体，所以千万别把羰基的倍频误认为是羟基峰 [*Tetrahedron*, **19**, 1867 (1963)]。



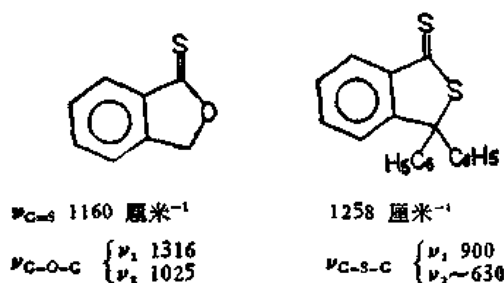




1736 ($CHCl_3$)　1609 (宽,研糊)　1624 (KBr)　1683

若是硫羰基内酯,$\nu_{C=S}\sim 1160$ 厘米$^{-1}$. 此类酯仍有 ν_{C-O-C} 吸收峰.

当醚氧原子也为硫置换后,$\nu_{C=S}$ 升至 1258 厘米$^{-1}$, 不再有强的 ν_{C-O-C} 峰, 而在低波数区出现 ν_{C-S-C} (900 和 630 厘米$^{-1}$)特征峰. 如



12-6 醛

醛类含有"—CH=O"官能团. 与酮的差别在于羰基碳上一个烷基被氢原子取代, 因此红外光谱与酮类明显的不同处是除了羰基吸收峰外,有醛基氢的伸缩振动吸收峰.

醛氢伸缩振动吸收峰 ($\nu_{\overset{O}{\|}{C}-H}$):区分醛和酮,主要在 2900—2700 厘米$^{-1}$区内是否有醛氢伸缩振动尖锐的小吸收峰出现. 该峰往往分叉为双峰. 由于醛基氢直接受羰基氧原子的强烈影响,因此吸收峰位置受分子其它部分的影响极小,从而具有很强的特征. 参看苯

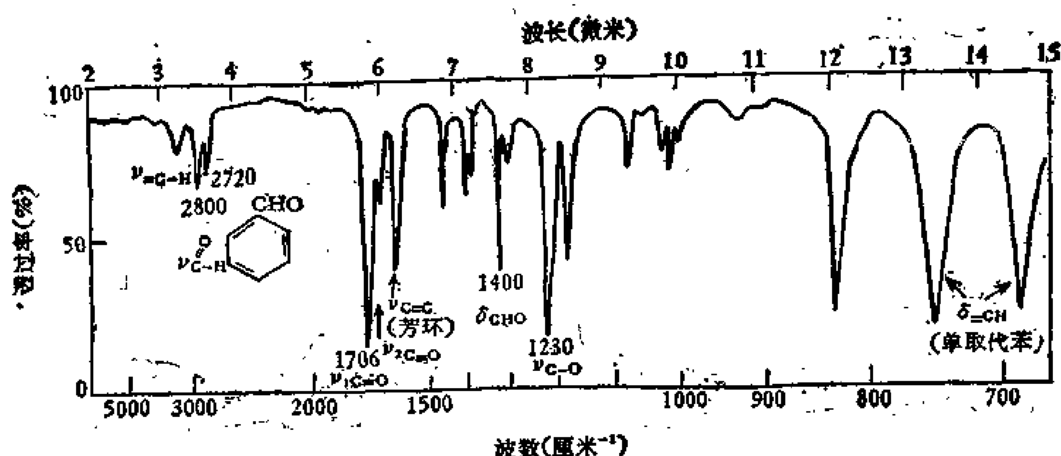
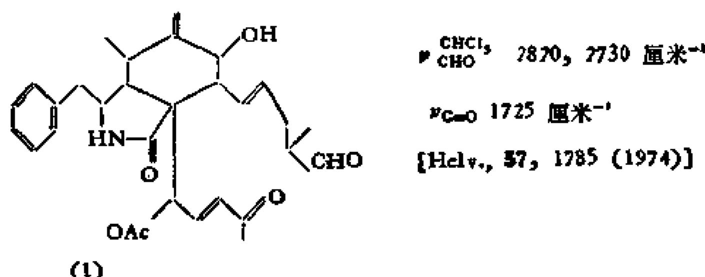


图 12-10　苯甲醛，KBr 片

在氯仿溶液中一般在 2820 和2730 厘米$^{-1}$附近出现二个较弱而尖的峰，见下列化合物(1)。



(1)

前一峰常比后一峰强，但后一峰位置比较恒定。溴化钾片移至 2800 厘米$^{-1}$和 2704—2700 厘米$^{-1}$；石腊糊中分别处于 2855 厘米$^{-1}$和 2740 厘米$^{-1}$附近。后一峰与分子中脂肪 C—H峰是分开的，所以比较容易鉴别。分叉的原因是C—H伸缩振动基频～2830 厘米$^{-1}$同 δ_{C-H} (～1400 厘米$^{-1}$)的倍频很近，产生费米共振，使本来很弱的倍频峰变强。

当醛基旁有强电负性原子或取代基，$\nu_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H}$ 向高波数移动，那样基频同倍频离得远，失去共振，此类醛在上述区内呈单峰。例如 FCHO 在 2980 厘米$^{-1}$、CH_3OCHO 在 2935 厘米$^{-1}$和 Cl_3CCHO 在 2851 厘米$^{-1}$均是单峰。

羰基伸缩振动峰 ($\nu_{C=O}$)：醛类的羰基峰虽同酮一样为一很强的吸收峰，但由于羰基碳上连有一个氢原子，质量效应(酮分子中质量 12 的碳被质量 1 的氢所取代)和力常数的改变，使其吸收波数比相应的酮高 15 厘米$^{-1}$之多。无论是饱和或不饱和醛类，通常均见不到有比相应酮类频率低的峰。见表 12-22。$\nu_{C=O}$ 峰的强度以芳香醛的摩尔吸光度最大，为 324，不饱和醛为 235，饱和醛是 130。

$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—H平面内弯曲振动峰：通常在 1400 厘米$^{-1}$附近，不是强峰，又位于指纹区，较难认。但其倍频同 $\nu_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H}$ 基频相近，因费米共振而得到加强，因此它的一级倍频峰(～2800 厘米$^{-1}$)是有实用价值的。

平面外弯曲振动在 975—780 厘米$^{-1}$范围间，为中等强度峰，位置不固定。如正丁醛在780 厘米$^{-1}$；异丁醛却在 905 和 795 厘米$^{-1}$，所以较难指认。

表 12-22　醛和酮分子中羰基吸收峰范围(稀溶液)(厘米$^{-1}$)

醛类	$\nu_{C=O}$	酮类 $\nu_{C=O}$	$\Delta\nu(\nu_{CHO}-\nu_{C=O})$
饱和类	1740—1720	1725—1705	15
α,β-不饱和类	1705—1680	1690—1665	15
$\alpha,\beta,\gamma,\delta$-不饱和类	1680—1660	~1665	15
芳香类	1715—1695	1700—1680	15
α,β-不饱和-β-羟基类 (—C(OH)═CH—CHO)	1670—1645	1640—1540	>30

其它振动方式产生的吸收峰：与醛基相邻的碳-碳键受到醛基的活化，在碳-碳键伸缩振动频率区产生新的中等强度吸收峰。脂肪醛在 1440—1325 厘米$^{-1}$区内。芳香醛则在 1415—1350 厘米$^{-1}$、1320—1260 和 1230—1160 厘米$^{-1}$三个区。

以上二种吸收峰在确定醛类化合物上并无多大实用价值，只能作为参考。

12-6-1　饱和脂肪醛

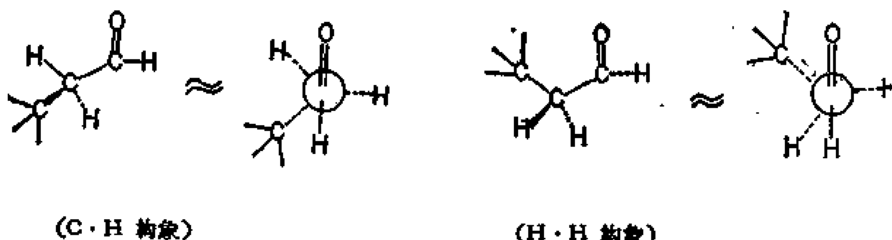
直链脂肪醛在 2855 和 2740 厘米$^{-1}$附近有二个弱但是尖锐的$\nu_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H}$吸收峰。

羰基吸收峰波数气相的高于液相约 10 厘米$^{-1}$，非极性溶剂的波数又比极性溶剂大 10 厘米$^{-1}$，参看表 12-23。

表 12-23　醛类在不同相中羰基吸收峰波数(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{C=O}$ 气相	液相 CCl_4	液相 $CHCl_3$	液相 CH_3CN	$\Delta\nu$	摩尔吸光度
CH_3CHO	1752	1733	1724	1715	28	—
CH_3CH_2CHO	1757		1730		27	130
$CH_3(CH_2)_5CHO$			1736			148

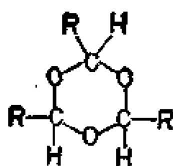
有些醛类化合物的羰基峰不对称，是因为存在 (H · H) 和 (C · H) 二种构象异构体的缘故。乙醛只有一种 (H · H)，$\nu_{C=O}$ 在 1724 厘米$^{-1}$。



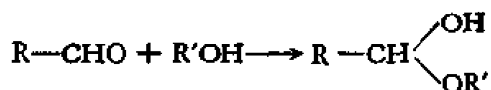
(C · H 构象)　　　　(H · H 构象)

由于二种构象异构体的羰基峰波数相差甚微，加之它们的相对含量各不相同，因而使吸收峰二侧不对称，这也是醛羰基的特征。

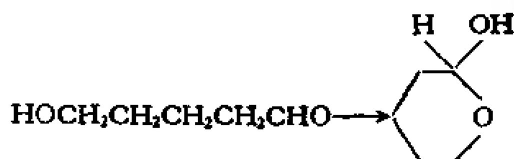
观察脂肪醛的红外光谱时应考虑到有些直链脂肪醛易以三聚体或多聚体存在，因而见不到羰基吸收峰。遇到这类情况可在 1130—1120 厘米$^{-1}$和 1081—1070 厘米$^{-1}$处见到二个强而宽大的醚键振动吸收峰。如果聚合体少，就不容易察觉。



另外醛类比较容易与水和醇类等形成分子间半缩醛，使羰基峰变得很弱，甚至不见。只有羟基和醚键特征峰。



有些羟基醛的结构适合于形成分子内部的半缩醛，同样降低甚至失去羰基吸收峰，而在 1110—1020 厘米$^{-1}$增加宽而强的 C—O—C 醚键吸收峰。如 δ-羟基戊醛环合成六元



环的半缩醛，在 1724 厘米$^{-1}$附近只有一个极小的吸收峰，一直到 1450 厘米$^{-1}$以后才有 δCH_2 的振动峰和 1015 厘米$^{-1}$处有宽而强的醚键特征峰。

12-6-2 α-卤代醛

α-卤代醛因有场效应，羰基振动频率升高。氟原子影响最大，氯原子次之，溴原子最小。此外还与卤原子多少有关，例见表 12-24。此类化合物并不表现有旋转异构现象，羰基为单峰。

表 12-24 α-卤代醛的羰基峰波数(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{\overset{O}{\parallel}C-H}$	$\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$
CH_3CHO	2830	1724 (CCl_4)	
F_3CCHO	2870	1784 (气态)	60
Cl_3CCHO	2863	1762	38
Cl_2CHCHO		1742	18
$ClCH_2CHO$		1748	24
Br_3CCHO	2848	1739	15

12-6-3 不饱和脂肪醛

α,β-不饱和醛的羰基因与双键共轭，向低波数移约 40 厘米$^{-1}$，处于 1705—1680 厘米$^{-1}$区。吸收强度也是增加的，如乙醛的摩尔吸光度是 130。α,β-不饱和丁醛为 234。

β-羟基 α,β-不饱和醛分子中的羟基恰好与醛基形成六元螯合氢键，使 $\nu_{C=O}$ 下降 70 厘米$^{-1}$，位于 1670—1645 厘米$^{-1}$区。

当共轭体系延伸，羰基波数继续下降，但下降的幅度是递减的。α,β-不饱和醛比饱和醛降低约 40 厘米$^{-1}$。αβ-γ,δ-不饱和醛比 α,β-不饱和醛仅低约 25 厘米$^{-1}$。双键越多，降

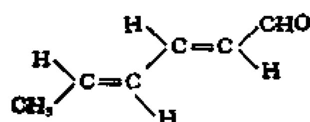
低幅度越小，当共轭双键达七个以上时，只降低几厘米$^{-1}$而已。

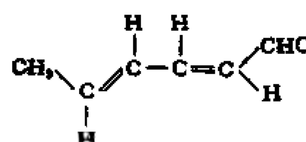
凡是不饱和醛均有 $\nu_{C=C}$ 特征峰。例见表 12-25。

表 12-25　不饱和醛类特征峰位置(厘米$^{-1}$)

	(1) $\nu_{\overset{O}{\parallel}C-H}$	(7) $\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$	(3) $\nu_{C=C}$	相
(1) $CH_3CH_2CH_2CHO$	$\nu_1$2817	1727		—	纯液
	$\nu_2$2717				
(2) $CH_3CH=CHCHO$	$\nu_1$2809	1700		1644	CCl_4
	$\nu_2$2740				
		1685	−42	1638	$CHCl_3$
		1715		1656	蒸气
(3) $CH_2=CH-CHO$	$\nu_1$2778	1695	−32	1613(弱)	纯液
	$\nu_2$2703	1703		1620	CCl_4
(4) $CH_3-CH=CH-CH=CHCHO$	$\nu_1$2817	$\nu_1$1670	−57	1613(肩)	纯液
	$\nu_2$2732	$\nu_2$1640			

α,β-γ,δ-不饱和醛化合物由于有二个共轭双键的存在，具有 S-反式和 S-顺式二种构象异构体。

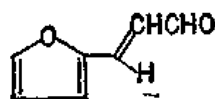


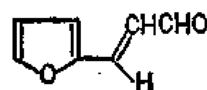


(S-反式)　　(S-顺式)

$\nu_{C=O}$ 1640 厘米$^{-1}$　　1670 厘米$^{-1}$

羰基吸收峰波数前者低于后者。顺式在溶液中多数高于 1700 厘米$^{-1}$，如 β-(2-呋喃基)丙烯醛

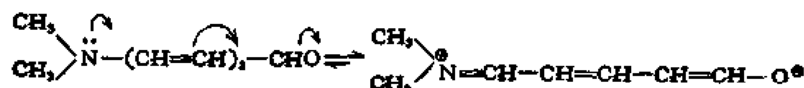




(S-反式)　　(S-顺式)

$\nu_{C=O}^{苯}$1682 厘米$^{-1}$　　1701 厘米$^{-1}$

氨基取代的共轭醛有极限式，$\nu_{C=O}$ 降至 1590 厘米$^{-1}$。



12-6-4　炔键或联双键共轭醛

同三键共轭的醛基吸收峰比同双键共轭的下降更厉害。例如 $CH_3C\equiv CCHO$ 的 $\nu_{C=O}$ 为 1673 厘米$^{-1}$。$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CHO$ $\nu_{C=O}^{CH_2Cl_2}$ 为 1657 厘米$^{-1}$，$\nu_{C\equiv C}$ 在 2228 厘米$^{-1}$。丙二烯醛 $CH_3CH_2-CH=C=CH-CHO$ $\nu_{C=O}^{苯}$为 1688 厘米$^{-1}$。

12-6-5 α-双醛

相邻双醛化合物与α-双酮相似，二个醛基之间的作用虽很小，但 $\nu_{C=O}$ 峰的波数低于同类的单醛波数。如甲醛在 1745 厘米$^{-1}$，而乙二醛降至 1730 厘米$^{-1}$。

12-6-6 杂原子取代醛

C_6H_5—S—CHO 1693 厘米$^{-1}$；HO—O—CHO 1780 厘米$^{-1}$(气)；

C_4H_9—S—CHO 1675 厘米$^{-1}$；CH_3O—CHO 1735 厘米$^{-1}$。

12-6-7 芳香醛

所有芳香醛类的醛基碳上氢伸缩振动峰（$\nu_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H}$）均因费米共振而在 2800 厘米$^{-1}$前后呈尖而弱的双峰，同脂肪醛没有什么区别。羰基同芳香环共轭后的影响也不显著。气相

表 12-26 各种芳香醛羰基特征峰波数(厘米$^{-1}$)

化合物	$\nu_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H}$	$\nu_{C=O}$	
		CCl_4	纯液或研糊
CHO, R	ν_1 2855—2841 ν_2 2755—2740	1715—1696	1700—1639
	R=H 2807, 2705	1705	ν_1 1701(强) ν_2 1667 (弱)
	R=p-NO_2	1717	–
	R=p-OCH_3	1704	–
H, O, M, H, O		1638(0.02M浓度)	1637
H, O, M, O, H		1670	1670
CHO		1700	1690
CHO		1702	1695
O, H, O, H		1651	1632

在 1722 厘米$^{-1}$；溶液在 1715—1695 厘米$^{-1}$（重心在 1705 厘米$^{-1}$）．纯液体或固相则在 1700—1640 厘米$^{-1}$区．

当苯环有吸电子取代基时，醛基上电荷向芳环转移，$\nu_{C=O}$ 波数升高．苯环上有推电子取代基，$\nu_{C=O}$ 波数降低．

邻羟基芳香醛因有螯合氢键 $\nu_{C=O}$ 降至 1670—1650 厘米$^{-1}$区．固相降至 1650 厘米$^{-1}$以下．以上所述例见表 12-26．另外还能同金属螯合，如邻羟基萘醛．萘的双键是固定的，因此金属螯合物中 1，2 位的比 2，3 位的稳定．

苯甲醛及邻甲氧基苯甲醛等的羰基在纯液相呈双峰是费米共振的结果．

芳香醛的羰基峰强度超过 α，β-不饱和醛，以吸光度言，前者超过 300，而后者仅 130 左右．

当含硫或硒的极性基团取代在醛基邻位时，硫（硒）同羰基相互作用的结果，使 $\nu_{C=O}$ 波数下降 20 厘米$^{-1}$或 100 厘米$^{-1}$．

	$\nu_{C=O}$（厘米$^{-1}$）	$\Delta\nu$（厘米$^{-1}$）
CHO	1705	
CHO, SCN	1670	35
CHO, SeCN	1650	55
CHO, SeCl(Br)	1590	115

芳香醛类化合物的醛基类似酮基和硝基等对芳环 900—665 厘米$^{-1}$区内定位峰的影响较大．

12-6-8 杂环醛

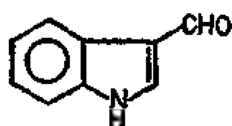
与杂环直接相连的醛基特征峰位置取决于杂环的电性．当某些杂环供出电子的趋势大时，$\nu_{C=O}$ 波数降低．杂环的电负性强时，$\nu_{C=O}$ 波数升高．

(1) 吡咯醛

表 12-27 吡咯环上取代基对醛基的影响 (CCl_4)（厘米$^{-1}$）

	$\nu_{C=O}$		$\nu_{C=O}$
	1665		1683
3,5—CH_3	1640	2,4—CH_3	1674
3,5—CH_3—4—C_2H_5	1637	2,5—CH_3	1679
3,5—CH_3—4—$COOC_2H_5$	1649	2,5—CH_3—5—$COOC_2H_5$	1680
3,5—CH_3—4—CHO	1653		
4—CH_3—3,5—$COOC_2H_5$	1670		
1—CH_3	1672		
			1665 (1703 酮基) (1739 酯基)

在吲哚类中吡咯环的电荷 3 位比 2 位多，这点与吡咯本身有所不同。



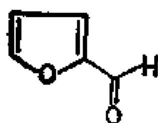
$\nu_{C=O}$

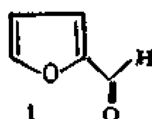
1655 ($CHCl_3$)

1631 (研糊)

(2) 呋喃醛

由于醛基同呋喃环处同一平面内，可以有二个旋转异构体 (I) 及 (II)。(I) 的羰基波数比 (II) 低。

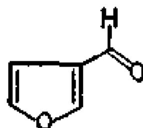


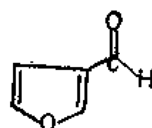


(I) (II)

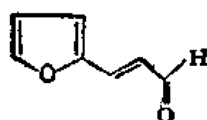
$\nu_{C=O}$ ν_1 1683 厘米$^{-1}$ ν_2 1700 厘米$^{-1}$ (CCl_4)

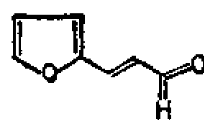
ν_1 1676 厘米$^{-1}$ ν_2 1692 厘米$^{-1}$ ($CHCl_3$)





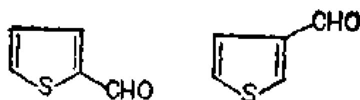
ν_1 1695 厘米$^{-1}$ ν_2 1721 厘米$^{-1}$ (CCl_4)





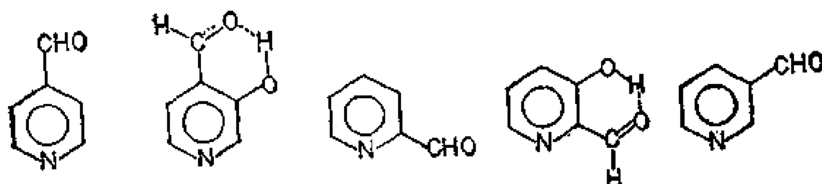
ν_1 1629 ν_2 1677 ($CHCl_3$)

(3) 噻唑醛



1673 厘米$^{-1}$ ($CHCl_3$)　1691 厘米$^{-1}$ ($CHCl_3$)

(4) 吡啶醛



$\nu_{C=O}^{CHCl_3}$　1720 厘米$^{-1}$　1682 厘米$^{-1}$　1717 厘米$^{-1}$　1674 厘米$^{-1}$　1712 厘米$^{-1}$

(因氢键降低 38 厘米$^{-1}$)　(因氢键降低 46 厘米$^{-1}$)

12-7 酮

羰基伸缩振动 ($\nu_{C=O}$) 极强，大多在 1720 厘米$^{-1}$附近，为酮类化合物的特征峰。它的弱倍频出现在 3500—3200 厘米$^{-1}$区。另外还有 $C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C$ 基团中的碳-碳单键伸缩振动峰，脂肪酮在 1325—1215 厘米$^{-1}$。芳香酮在 1225—1075 厘米$^{-1}$，位于指纹区，为一到数个中等强度的峰，可作为确定未知物中有无酮基的佐证。

酮类化合物在液相和固相中处于凝集态，因有偶极缔合，使羰基吸收峰波数比气相的低约 20 厘米$^{-1}$。气相和非极性溶剂中的波数有所不同是介电常数在起作用。在不同极性的溶剂中，羰基峰位置的变动是缔合作用引起的，因此峰移位的多少与溶剂供出质子能力的大小相平行。

有构象异构体的酮，溶剂极性还会影响到它们的相对含量，因此最好在非极性溶剂中检测。

以上所述是溶剂对酮分子中羰基吸收峰的影响。下面叙述酮分子本身的结构问题。羰基峰位置与其周围环境有关。如开链饱和烷酮随链的分叉程度增大产生的立体位阻而使羰基峰频率降低。α-碳上有极性取代基时，$\nu_{C=O}$ 变动幅度随极性基团电负性的大小而异，因有旋转异构体因而出现多个羰基峰。以 α-卤代酮为例，除与构象有关外，若为环状化合物还与环的大小有关，羰基变动幅度见表 12-28。

此外与双键、三元环或芳环等共轭，或形成氢键，也使羰基峰位置变动。与双键共轭的羰基变动大小又与顺式或反式构象有关。今将不同基团共轭后的羰基峰移动幅度列入表 12-29。

表 12-28 构象和环的大小影响羰基峰移动的幅度（与饱和酮 $\nu_{C=O}$ 1715 厘米⁻¹比较）

结构	α-卤代酮							α,α-双卤代	α,α'-双卤代
	构象		环的大小						
	对峙式	交叉式	4	5	6	7—10	>~10	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CHX_2$	$XCH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CHX$
增减波数（Δν）	+20	+8	+60	+35	0	−10	0	+20	+40

表 12-29 与不同基团共轭的羰基峰移动幅度

酮的结构	C=O 与 C=C 共轭 顺式	C=O 与 C=C 共轭 反式	$R-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-C=C-C=C$ $C=C-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-C=C$	环丙基$-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R$	$Ar-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R$	$Ar-Ar\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-R$ $Ar-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-Ar$	氢键（包括螯合）
增减（厘米⁻¹）	−25	−40	−50	−20	−25	−50	−75

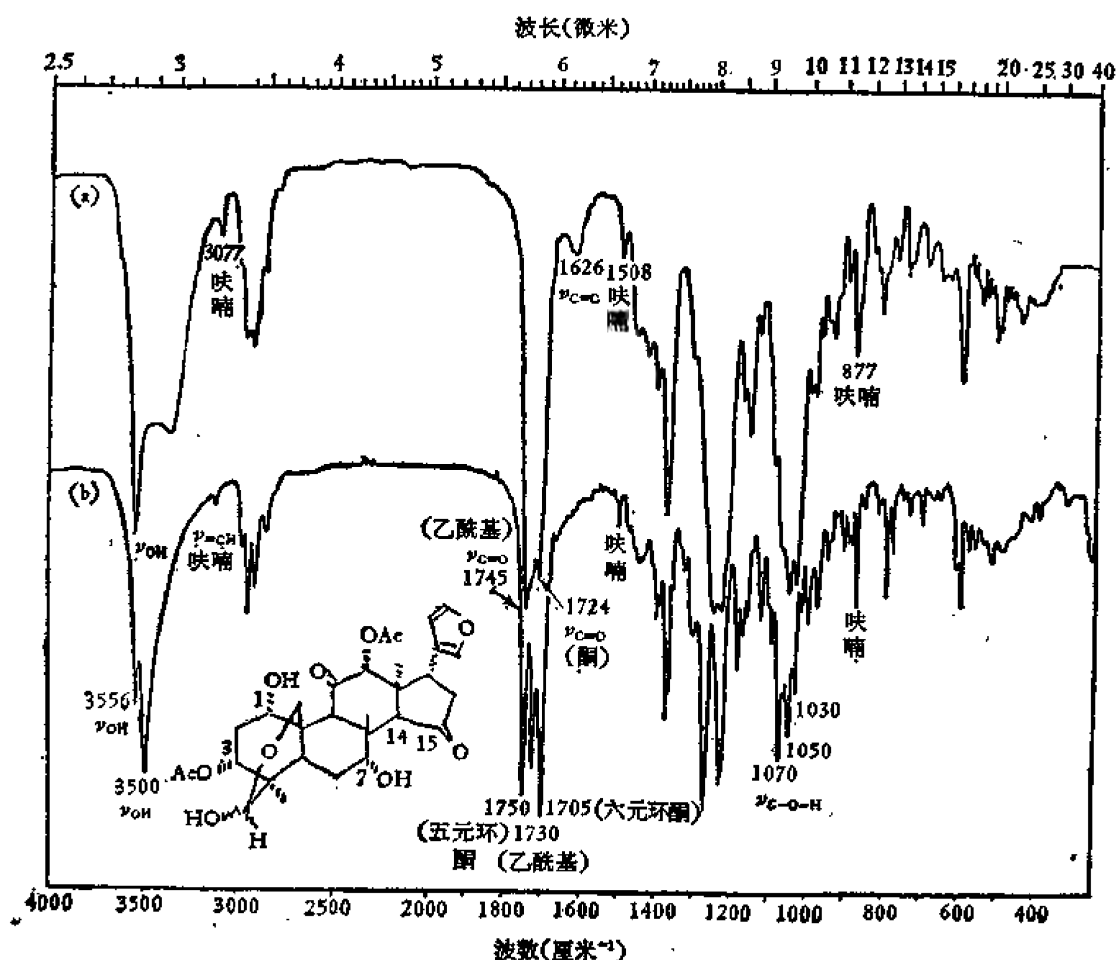
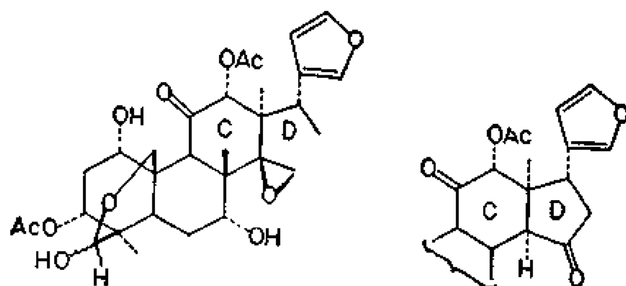


图 12-11 驱蛔药川楝素(a)和异川楝素(b)，KBr 片

如为构象固定的环酮，羰基 α-位电负性取代基的立体位置不同，将对羰基峰的位置

有显著的影响．平伏键的取代基使 $\nu_{C=O}$ 波数比直立键的高约 20 厘米$^{-1}$．如从楝树皮中得到的驱蛔成分川楝素C环(船式) 12 位上乙酰氧基处平伏键，异川楝素的 12 位乙酰氧



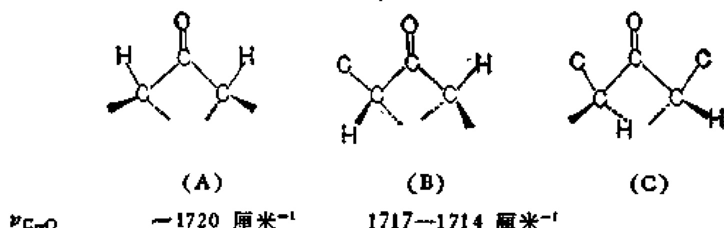
川楝素　　　　　　　　异川楝素

基为直立键 (C 环呈椅式)，二者六元酮的 $\nu_{C=O}$ 相差 19 厘米$^{-1}$[图 12-11 (a) 和 (b)]

12-7-1 开链酮

(1) 饱和酮

$R-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-R$ 的羰基伸缩振动峰在稀的非极性溶剂中如无氢键和其它干扰因素，大多数出现在 1725—1705 厘米$^{-1}$．从丙酮到正己酮在四氯化碳溶剂中测的羰基峰均在 1720±3 厘米$^{-1}$．氯仿或固相中降低 10—20 厘米;气相中升高 20 厘米$^{-1}$．另外羰基峰具有宽大不对称的特征．不对称的原因是因为这类酮存在 A，B 和 C 等多种旋转异构体．A 式相邻碳上二个氢同羰基氧对峙 (H · H 式)，此式占绝对优势．B 中一个氢和一个碳



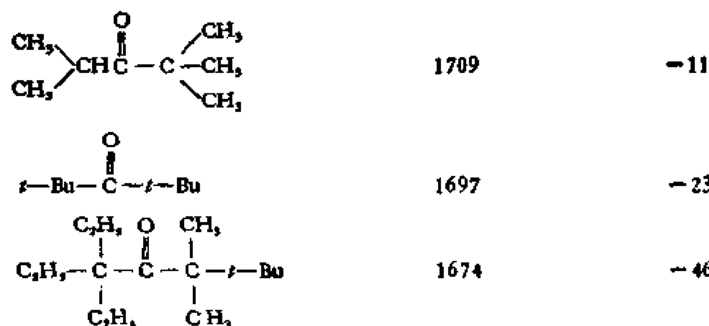
(A)　　(B)　　(C)

$\nu_{C=O}$　　~1720 厘米$^{-1}$　　1717—1714 厘米$^{-1}$

同氧对峙 (C · H 式)．C 中二个取代基同氧对峙 (C · C 式)，由于基团大小不同键角也就不同，因此相应于它的吸收峰位置较难确定．它们的波数彼此相差甚小，故变成宽峰．由于它们的相对含量不同，因此峰形不对称．

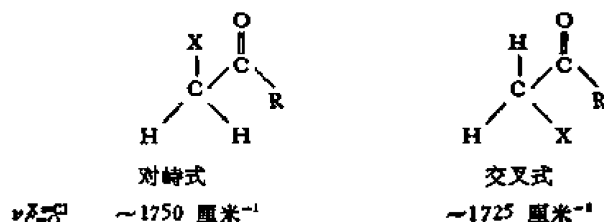
烷链分叉的酮羰基位置取决于分叉的程度．一般分叉少的烷链对羰基无影响．分叉多时使连羰基碳的碳-碳键角变大 (>120°)，吸收峰向低波数移．从下列化合物与丙酮峰对比可以看出，二边有支链的比一边分叉的降得更多．

	$\nu_{C=O}$ (厘米$^{-1}$)	$\Delta\nu$ (厘米$^{-1}$)
$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	1720	
$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH(CH_3)_2$	1718	−2

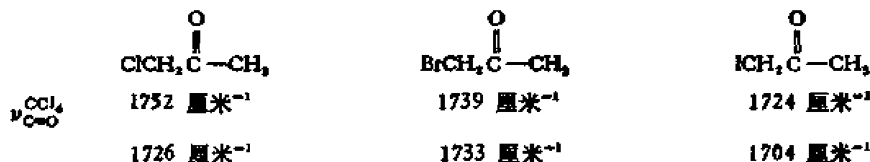


(2) α-卤代酮

在α-卤代酮分子中，羰基受卤素空间场效应作用远远超过键与键之间的电性诱导效应，故此α-卤代酮在溶液中的二种旋转异构体使羰基呈双峰，对峙式的波数比交叉式的高 25 厘米$^{-1}$. 对峙式中静电之间相互排斥的场效应大小取决于卤素的电负性强弱. 氟



取代的酮羰基波数升得最高，氯、溴、碘依次下降。



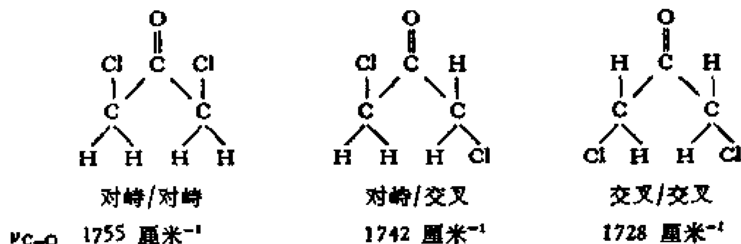
1726 厘米$^{-1}$　　1733 厘米$^{-1}$　　1704 厘米$^{-1}$

由于二峰来自旋转异构体，因此它俩的相对强度与溶剂的极性有关. 液态或极性大的溶剂中低频峰的强度很弱. 固态分子只有一种旋转异构体，因此只有一个羰基峰. 气态时有些化合物也只有一种稳定的异构体，羰基峰自然也只有一个.

二个卤素取代在同一α-碳上的酮，羰基峰波数和数目与单卤代酮一样，只是二个羰基峰的相对强度有变更.

三个卤素取代在同一碳上的酮没有交叉式异构体，因此无低波数的羰基峰. 又因为同一碳上无论被多少个卤素取代，仅有一个同氧处对峙构象，所以并不能使羰基波数进一步升高.

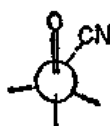
二个卤素取代在羰基二边α-碳上时有三种异构体：交叉/交叉、对峙/交叉和对峙/对峙式. 后者羰基二边的场效应有加和作用使羰基振动频率升得最高. 液态光谱有三个羰基峰，相当于三个构象异构体. 如 1，3-二氯丙酮液态的三个羰基峰根据它们对温度和溶



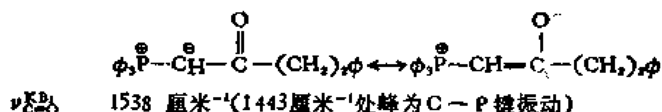
$\nu_{C=O}$　1755 厘米$^{-1}$　　1742 厘米$^{-1}$　　1728 厘米$^{-1}$

剂极性的改变引起的强度变化情况，分别予以指定，如上三个式子所示。

α-氰基酮：虽也有场效应使 $\nu_{C=O}$ 升高，但只出现单峰，可以认为氰基同羰基氧处对峙式



α-碳上连三苯基磷的 Wittig 试剂，由于羰基同负电荷共轭，故大大的向长波方向移动，$\nu_{C=O}$ 在 1538—1493 厘米$^{-1}$.



$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1538 厘米$^{-1}$(1443厘米$^{-1}$处峰为C—P键振动)

(3) 环丙基酮（$\triangleright$—C(=O)—R）

由于丙环中心电荷密度很高，故其性质与双键类似. 当其与羰基相连后，与 α, β-不饱和酮一样，羰基峰向低波数移动. 液相中的数据是 1708—1686 厘米$^{-1}$.

环丙基酮有 s-顺式和 s-反式二种构象，前者占 80%，电子非定域大于反式，因此 s-顺式的羰基峰波数低于 s-反式. 当羰基连有电负性基团时，对羰基峰的影响起加和作用.

有张力的小环如环氧基连到羰基上，对羰基峰的影响与环丙基酮相似，反式比顺式略高.

	$\nu_{C=O}$ (厘米$^{-1}$)		$\nu_{C=O}$ (厘米$^{-1}$)
环丙基甲基酮 s-顺式	1698	环丁基甲基酮	1706
环丙基甲基酮 s-反式	1708	环氧基甲基酮 s-顺式	1718
二环丙基酮	1685	环氧基甲基酮	1721
环丙基苯基酮	1675		

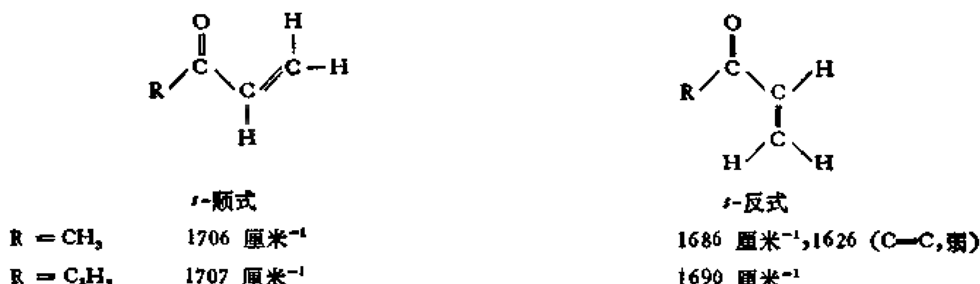
大于三元的环连在羰基碳上，$\nu_{C=O}$ 波数降低幅度小于三员环. 如

	环戊基环己基酮	环己基甲基酮	环戊基甲基酮	环庚基甲基酮	RC(=O)R
$\nu_{C=O}$	1703 厘米$^{-1}$	1704 厘米$^{-1}$	1704 厘米$^{-1}$	1710 厘米$^{-1}$	1715 厘米$^{-1}$

(4) α,β-不饱和酮

α,β-不饱和酮：$\nu_{C=O}$ 峰处于 1690—1665 厘米$^{-1}$区，比饱和酮低～40 厘米$^{-1}$. 同时在稍低波数区 1650—1600 厘米有尖的 $\nu_{C=C}$ 峰.

开链 α,β-不饱和酮由于羰基和双键之间的单键可以自由旋转，因此在气相和液相中有 *s*-顺式和 *s*-反式二种构象异构体. 二者相对含量根据分子结构、溶剂性质和温度等有所不同. 二个峰的相对强度相差比较悬殊，有时仅以肩峰出现. 基于反式异构体中电子非定域较顺式大，因此羰基振动能减小，故 *s*-反式的羰基峰波数比 *s*-顺式的低，见下列甲基乙烯酮和乙基乙烯酮的羰基峰波数：



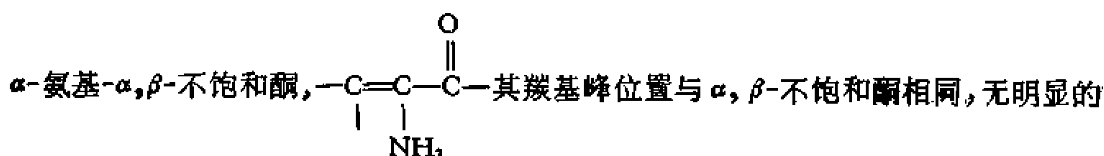
	s-顺式	*s*-反式
R = CH_3	1706 厘米$^{-1}$	1686 厘米$^{-1}$，1626 (C═C，弱)
R = C_2H_5	1707 厘米$^{-1}$	1690 厘米$^{-1}$

怎样从红外光谱上决定 α,β-不饱和酮是反式还是顺式异构体？可从下列三个数据进行判断：

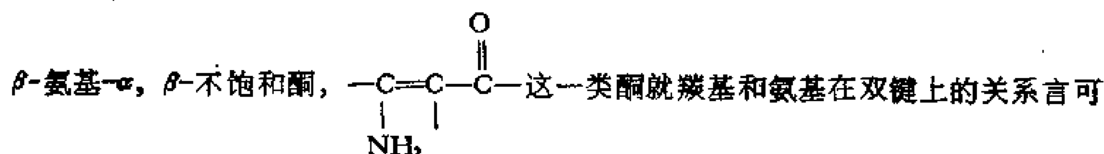
首先是羰基和双键峰波数差值 ($\Delta\nu$)：取代基立体位阻大的 α,β-不饱和酮只有一种异构体，如异丙叉酮仅有 *s*-顺式异构体. 3-甲基-3-烯戊酮-2只有 *s*-反式异构体. 它俩羰基峰仅有一个. 遇到这种情况可以观察 $\nu_{C=O}$ 同 $\nu_{C=C}$ 峰的距离. 凡是 *s*-顺式异构体 $\Delta\nu \geqslant 60$ 厘米$^{-1}$；*s*-反式异构体$\leqslant 50$ 厘米$^{-1}$. 这个数值比较可靠，即令 C═O 同 C═C 二个面有 38° 的夹角，对其影响也不大.

其次是对比 $\nu_{C=O}$ 及 $\nu_{C=C}$ 峰的相对强度：*s*-顺式异构体因 C═O 同 C═C 之间的偶合强，本来强的羰基峰有所减弱(拉曼光谱比红外光谱更为明显)，而原来弱的双键峰得到加强，因此二个峰的强度差别变小(表观强度积分比值 γ^i 小). 而 *s*-反式的羰基峰比双键峰强约二倍，γ^i 值大，在拉曼光谱上强 5—10 倍(氯仿或四氯化碳溶液). 但要注意立体位阻大或有极性基团使得 C═O 同 C═C 共轭不佳者，*s*-顺式的强度比值也变大，如表 12-30 中 2，4，5-三甲基-4-烯己酮-3 和 2，2，4，5-四甲基-4-烯己酮-3.

还有是双键峰的表观积分强度 (E 值)：*s*-顺式的双键 E 值大于 *s*-反式的. 但有立体位阻者 E 值降低. 以上三种数据的具体例子列于表 12-30 中.



α-氨基-α,β-不饱和酮，—C═C(NH$_2$)—C(═O)— 其羰基峰位置与 α,β-不饱和酮相同，无明显的变动.



β-氨基-α,β-不饱和酮，—C(NH$_2$)═C—C(═O)— 这一类酮就羰基和氨基在双键上的关系言可分顺、反二种异构体，后者羰基与氨基之间无氢键，因此 $\nu_{C=O}$ 与正常的 α,β-不饱和酮相

表 12-30 开链 α, β-不饱和酮 s-顺式和 s-反式异构体的 $\nu_{C=O}$ 和 $\nu_{C=C}$ 峰位置及强度比数据[1]

[J.chem. soc. (B), 1146 (1967)] (厘米$^{-1}$)

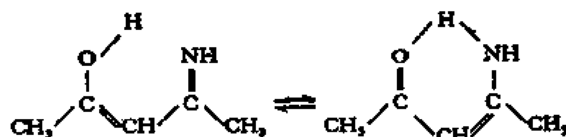
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\Delta\nu$	E(C=O/C=C)	r^a
s-顺式					
$CH_3-CO-CH=C(CH_3)_2$	1693	1621	72	4242/5900	0.7
$CH_3-CO-C(CH_3)=C(CH_3)_2$	1690	1622	68	5700/3000	1.9
$C_2H_5-CO-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	1691	1622	69	6630/2730	2.2
$i\text{-}Pr-CO-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	1691	1622	69	5800/460	4.5
$t\text{-}Bu-CO-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_3$	1689	1621	68	5910/780	7.5
s-反式					
$CH_3-CO-C(CH_3)=CH_2$	1684	1631	53	6600/440	15.0
$CH_3-CO-C(CH_3)=CH-CH_3$	1674	1647	27	7600/1300	5.8
	1672	1642	30	7850/1200	6.9

1) CCl_4 溶液, 0.05 M; $\Delta\nu=\nu_{C=O}-\nu_{C=C}$; E 为表观积分强度, $E=K\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^a\cdot\varepsilon^a$ 式中 $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^a$ 为半波宽; r^a 为羰基/双键表观强度积分比值.

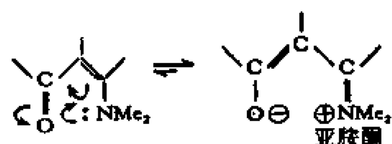
近(~1675 厘米$^{-1}$)。但多数化合物为顺式，$\nu_{C=O}$ 位于 1640—1590 厘米$^{-1}$，比 α, β-不饱和



酮低 20—80 厘米$^{-1}$，类同于 α, β-不饱和-β-羟基亚胺的酮式异构体，$\nu_{C=O}$ 在1620 厘米$^{-1}$，同金属螯合后该峰消失，显示其同乙酰丙酮有相应的共振式存在。

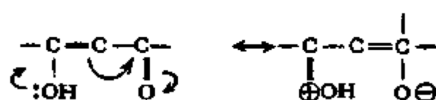


β-氨基-α,β-不饱和酮式中氮原子全取代成叔胺，$\nu_{C=O}$ 峰仍然出现在低波数，此时不能用氢键解释，只能以极限式亚胺酮贡献多理解之。



这类化合物羰基区的吸收峰比较复杂，有人将高波数峰（~1640 厘米$^{-1}$）归之于羰基同双键偶合产生的，而将低波数的峰（1520—1470 厘米$^{-1}$）归亚胺酮，在二峰之间的峰为氨基的弯曲振动峰。

β-羟基 α, β-不饱和酮 $-\underset{\mid}{\overset{}{C}}=\underset{\underset{OH}{\mid}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$：实质上是 β-双酮的烯醇化。有如下极限式，



羰基碳氧键增长。同时又有分子内氢键螯合，$\nu_{C=O}$ 波数在 1640—1538 厘米$^{-1}$，比 α, β-不饱和酮的羰基低 50—60 厘米$^{-1}$，峰显得格外的宽而强。羟基换成醚基后虽无氢键，但因有极限式，$\nu_{C=O}$ 仍然要比 α, β-不饱和酮低 30 厘米$^{-1}$，在 1660—1625 厘米$^{-1}$，并有分裂现象。如 $CH_3O-CH=CH\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ 分裂成 4—5 个峰。

上述 β-羟基和氨基 α, β-不饱和酮（γ-位有氨基者也往低波数移）的羰基峰均处于极低的波数。它们之间的性质不少是类同的，区分它们必须结合羟基和氨基的伸缩振动峰考虑。

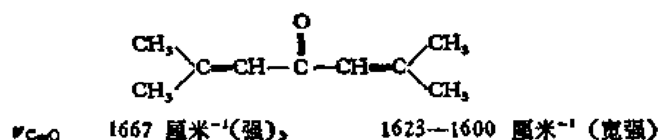
α, β-γ, δ-不饱和酮：双键延伸对羰基的影响逐渐减小，所以共轭再多也不会低于 1660 厘米$^{-1}$。

α-炔基酮 $C\equiv C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$：与 α, β-不饱和酮相同，如

	$\nu_{C=O}^{CCl_4}$	$\nu_{C\equiv C}$
$CH_3C\equiv C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	1678 厘米$^{-1}$	2222 厘米$^{-1}$
t-$Bu-C\equiv C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	1670 厘米$^{-1}$	2220 厘米$^{-1}$
$C_6H_5C\equiv C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	1675 厘米$^{-1}$	2203 厘米$^{-1}$
$CH_2=C=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	1680 厘米$^{-1}$	$\nu_{C=C=C}$ {1950 厘米$^{-1}$, 1931 厘米$^{-1}$}

α,β-α',β'-不饱和酮：双键与羰基交叉共轭的酮（$-C=C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C=C-$）羰基峰降

至 1670—1660 厘米$^{-1}$. 因为存在多种构象异构体,所以羰基峰常常是多重峰 [*Ber.*, 93, 210 (1960)], 例如



$\nu_{C=O}$　1667 厘米$^{-1}$(强),　1623—1600 厘米$^{-1}$ (宽强)

12-7-2 开链双酮

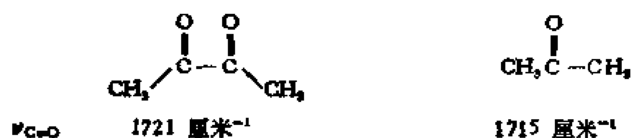
(1) α-双酮

开链α-双酮有顺、反二种构象. 分子对称的α-双酮反式异构体振动过程中偶极矩不改变,红外无活性.顺式异构体二个羰基之间有场效应,$\nu_{C=O}$ 波数比同类单酮的羰基波数



s-顺式　　s-反式

升高 5—15 厘米$^{-1}$,例如



$\nu_{C=O}$　1721 厘米$^{-1}$　1715 厘米$^{-1}$



$\nu_{C=O}$　1679 厘米$^{-1}$　1666 厘米$^{-1}$ (CCl_4)

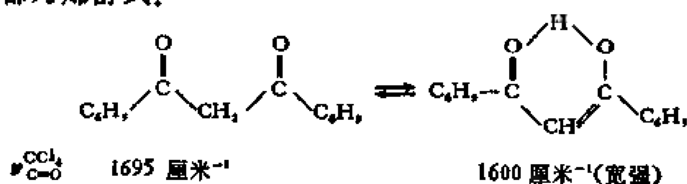


邻位有羟基取代的苯双酮容易异构成烯基内酯, 出现三种羰基峰. 顺式 $\nu_{...}$ 160[illegible]

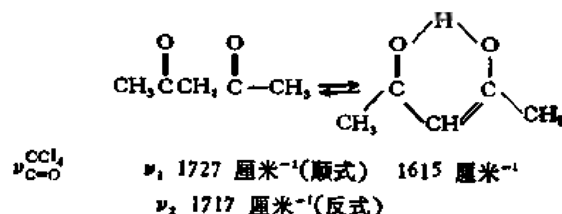
(2) β-双酮

天然产物中含 β-双酮官能团者较为多见。羰基峰比较独特。因为它大多异构为烯醇式，羰基与羟基之间有六元环状螯合氢键，使 $\nu_{C=O}$ 降至 1640—1535 厘米$^{-1}$，移动幅度达50—60 厘米$^{-1}$，远远超出一般氢键移动范围。因是分子内氢键，故在非极性溶液中稀释后也不变动。此类羰基峰显得特别的宽而且强。

少数开链的 β-双酮全部是烯醇式，只有一个宽强的羰基峰。如 $t\text{-BuC(=O)—CH}_2\text{—C(=O)—}t\text{-Bu}$ $\nu_{C=O}$ 1600 厘米$^{-1}$。并在 3225—2222 厘米$^{-1}$有弱而宽的缔合羟基峰。但多数开链的 β-双酮纯液体状态是酮式和烯醇式的混合物。酮式的 $\nu_{C=O}$ 在 1755—1695 厘米$^{-1}$区。如有顺、反异构体就出现二个中强峰。烯醇式的 $\nu_{C=O}$ 在 1600—1585 厘米$^{-1}$区为一宽强峰。在极性溶剂中都为烯醇式。

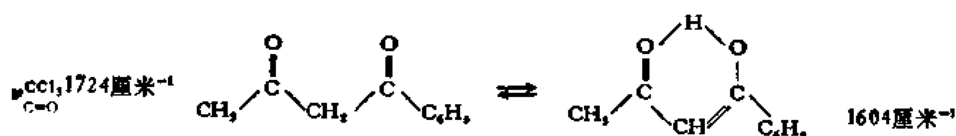


$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1695 厘米$^{-1}$ 1600 厘米$^{-1}$(宽强)



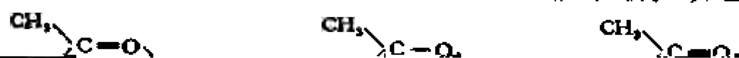
$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ ν_1 1727 厘米$^{-1}$(顺式) 1615 厘米$^{-1}$

ν_2 1717 厘米$^{-1}$(反式)

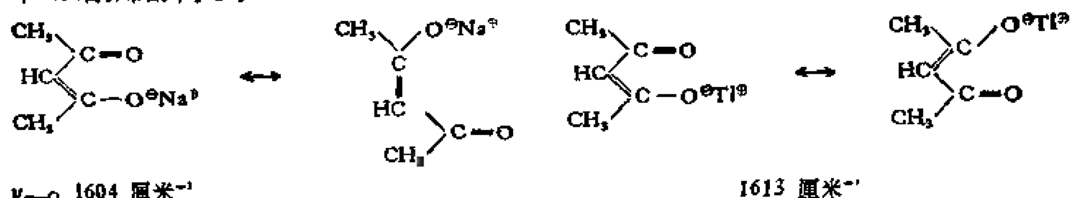


$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1724厘米$^{-1}$ 1604厘米$^{-1}$

β-双酮烯醇式的金属螯合物：β-双酮易同金属形成螯合物。如乙酰丙酮金属螯合



β-双酮烯醇离子：



$\nu_{C=O}$ 1604 厘米$^{-1}$　　　　　　1613 厘米$^{-1}$

二个羰基中间碳上有取代基的β-双酮：这类化合物有二种情况：一种是有一个取代基的β-双酮，羰基峰位置与取代基的大小有关。取代基位阻小者，在固相中有酮式和烯

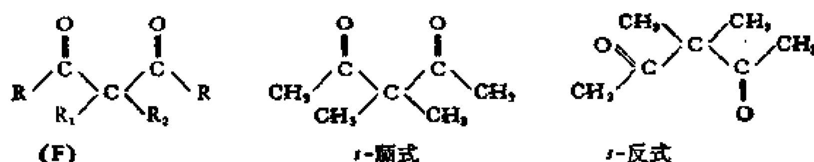


$\nu_{C=O}^{KBr}$　1709（酮式）1598（烯醇式）　　1700（酮式）1590（烯醇式）

醇式二种羰基峰，如4-甲基或乙基庚二酮-3，5。液态有可能呈三个羰基峰（分子不对称），其中二个是酮式的顺、反异构体，一个是烯醇式，它们的相对强度是与各异构体的含量成比例的。

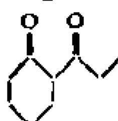
若取代基位阻较大，如3-异丁基戊二酮-2，4烯醇化后整个体系不在同一平面内，共轭螯合受阻，此类β-双酮就没有烯醇式的羰基峰，只有高波数处的酮式羰基峰（1702 厘米$^{-1}$）。

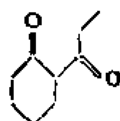
另一种情况是中间碳上有二个取代基者（F），它们只有酮式，无烯醇式。液体有顺、反异构体，羰基呈双峰。如3，3-双甲基戊二酮-2，4。



(F)　　s-顺式　　s-反式

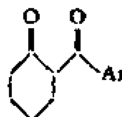
$\nu_{C=O}^{液态}$ 1725 厘米$^{-1}$　　1703 厘米$^{-1}$





（顺式）　　（反式）

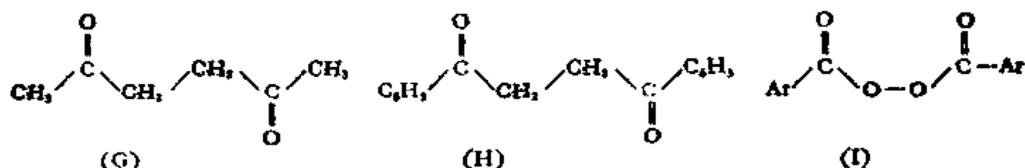
$\nu_{C=O}$ 1718 厘米$^{-1}$　　1706 厘米$^{-1}$



$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1724 厘米$^{-1}$（脂肪羰基）1683 厘米$^{-1}$（芳香羰基）

(3) γ-双酮及δ-双酮

饱和的γ-双酮二个羰基离得比较远，故呈单峰。如化合物（G）和（H）。



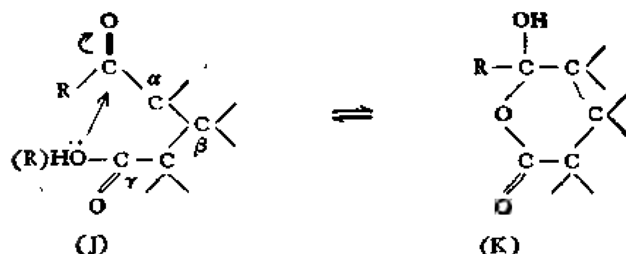
(G)　　(H)　　(I)

$\nu_{C=O}$　1712 厘米$^{-1}$　　1680 厘米$^{-1}$　　ν_1 1792，ν_2 1772 厘米$^{-1}$（CCl_4）

芳环或双键连接二个羰基上的 γ-双酮，当立体上允许二个羰基处同一平面者，羰基之间的偶合并不因距离远而减弱，所以二个羰基峰相距达20 厘米$^{-1}$以上，如化合物 (I)。

(4) γ-酮酸(酯)

容易发生内酯化形成 δ-羟基内酯，故此类化合物将随外界条件的改变而出现不同的羰基峰。



若全部内酯化，则酸或酯的羰基峰转变成内酯峰，而酮的羰基峰消失，如 (K) 式。

有不少化合物同时存在 (J) 和 (K) 式，因此羰基特征区内同时出现酮、酸(酯)和内酯三种羰基峰，只是各自的吸收强度随含量不同而有差异。

如果 γ-酮酸(酯)中二个羰基的氧原子在空间离得比较近，二者之间的偶极作用即场效应使酮的羰基峰波数升高 20 厘米$^{-1}$；酯升高 10 厘米$^{-1}$，这在甾体化合物中较多见。

12-7-3 环酮

脂肪环酮的羰基峰波数与键角大小有关。凡是环小张力大的羰基峰波数比环大张力小的羰基峰波数高。六元环酮无张力，$\nu_{C=O}$ 同开链酮一样，位于 1718 厘米$^{-1}$附近。五元环酮高至 1750 厘米$^{-1}$；四元环酮更高 (1775 厘米$^{-1}$)。环大于六元者往低波数递降，如七元环酮降至 1705 厘米$^{-1}$。九元环酮更低 (1703 厘米$^{-1}$)。环超过十个碳略回升，如十五环酮-麝香酮 (Muscone) 的 $\nu_{C=O}$ 1710 厘米$^{-1}$。今将环酮在 CCl_4 溶液中的羰基数据列于表 12-31。

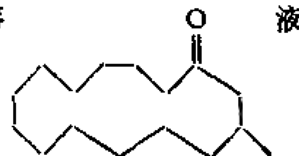
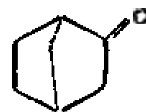


表 12-31 环酮 $\nu_{C=O}$ 波数 (CCl_4 溶液)(厘米$^{-1}$)

$(CH_2)_{n-1}$ C=O	n=	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15
	$\nu_{C=O}$	—	1786[1]	1770[1]	—	1705[1]	1692[1]	1698[1]	1694[1]	1700[1]	1697[1]	1707[1]	1708[1]
		1813	1775～1788	1750～1740	1718～1715	1706～1703	1704～1702	1703	1705	1713	1713	1712	1715
	$\lambda_{C=O}$[2]	5.52	5.63～5.59	5.71～5.75	5.82～5.83	5.86～5.87	5.87～5.88	5.87	5.86	—	5.84	5.84	5.83

1) 纯液体；2) 微米单位 (μm)。

同样大小的环酮有下列因素之一者，$\nu_{C=O}$ 波数升高：

(a) 环酮分子中增加桥或骈环后，往往增加环的张力使 $\nu_{C=O}$ 升高．如 

$\nu_{C=O}$ 1754 厘米$^{-1}$，比（环己酮）$\nu_{C=O}$ 1715 厘米$^{-1}$升高 30 厘米$^{-1}$以上．

(b) α-碳上有吸电子取代基（X，OR 等）时，$\nu_{C=O}$ 波数升高 10—15 厘米$^{-1}$以上，如（四甲基四氢呋喃-3-酮）$\nu_{C=O}$ 1764 厘米$^{-1}$比（环戊酮）$\nu_{C=O}$ 1750 厘米$^{-1}$高 14 厘米$^{-1}$．

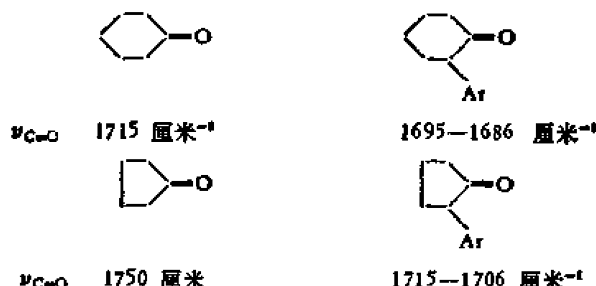
（骈环内酯酮）$\nu_{C=O}$ 1793 厘米$^{-1}$ 比（骈环酮）$\nu_{C=O}$ 1724 厘米$^{-1}$高出 ~70 厘米$^{-1}$．

有下列条件之一者，$\nu_{C=O}$ 降低：

(a) α, β-不饱和环酮羰基波数比相应的饱和酮低 30—40 厘米$^{-1}$．如（环戊烯酮）$\nu_{C=O}$1716 厘米$^{-1}$比饱和酮（环戊酮）1750厘米$^{-1}$降低 34 厘米$^{-1}$．延伸共轭双键影响不明显．

(b) α, β-α'，β' 交叉共轭进一步降低波数．如（环己二烯酮）$\nu_{C=O}$ 1684—1674 厘米$^{-1}$，（环己烯酮）$\nu_{C=O}$ 1663—1660 厘米$^{-1}$．

(c) α-位芳香环取代的环酮，$\nu_{C=O}$ 波数降低得比较明显，如



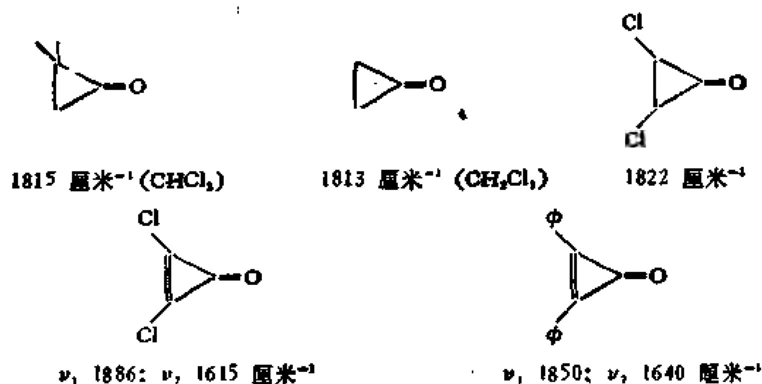
物态不同引起羰基的移动同开链酮一样也是比较敏感的．如环戊酮纯液体羰基在 1770 厘米$^{-1}$，转入四氯化碳溶液后降至 1750 厘米$^{-1}$．

环酮除了羰基特征峰外，如果羰基邻位是亚甲基，应在 1410厘米$^{-1}$附近出现中等强度的吸收峰．用氘交换后（$-CD_2-\overset{\|}{C}-$），该峰即行消失，表明系 $-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 的弯曲振动特征峰．

(1) 环丙酮类

三元环酮因环的张力大，$\nu_{C=O}$ ~ 1813 厘米$^{-1}$，比开链酮高~85 厘米$^{-1}$．α-碳上卤素取代后波数更高（~1820 厘米$^{-1}$）．

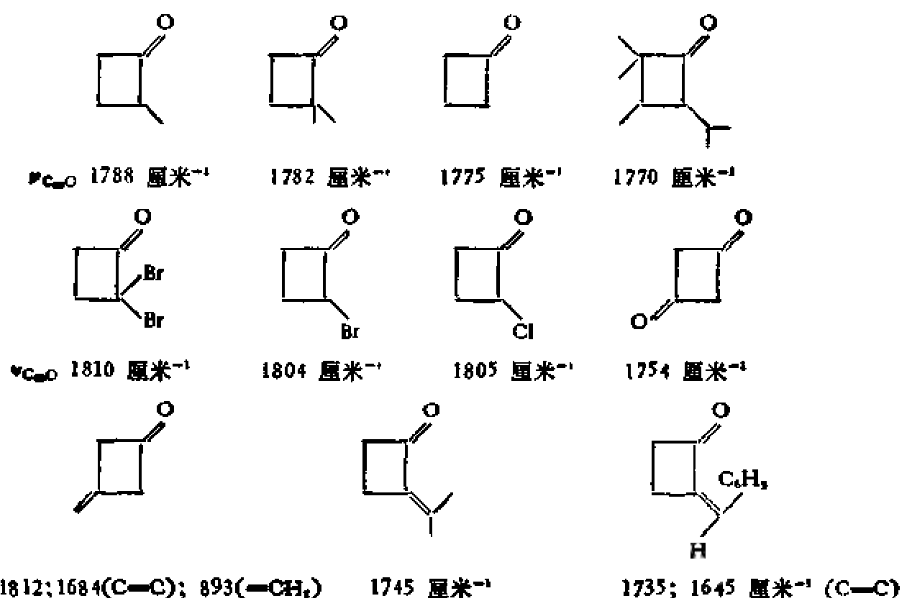
环丙烯酮及其衍生物因羰基同双键偶合，C=O 及 C=C 的吸收峰波数均比正常的高．如2，3-二氯环丙烯酮比 2，3-二氯环丙酮高 60 厘米$^{-1}$．



(2) 环丁酮类

环丁酮的键角略大于环丙酮，故羰基峰的波数比环丙酮低些，在四氯化碳溶液中为 1775 厘米$^{-1}$. α-卤代物 $\nu_{C=O}$ 波数升高，如 α-溴代环丁酮比环丁酮高约 30 厘米$^{-1}$. α,β-不饱和酮则降低约 30 厘米$^{-1}$.

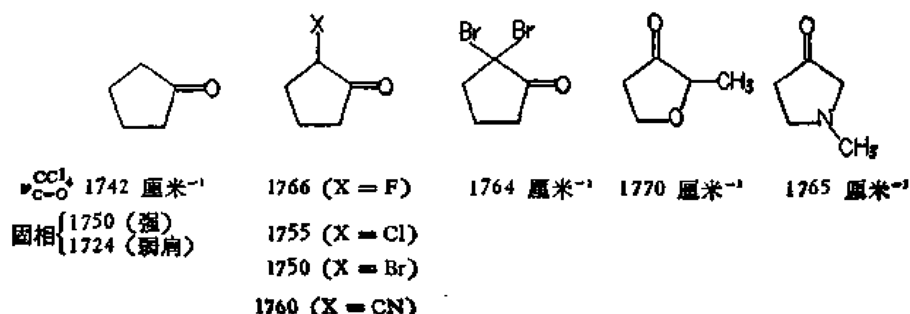
1，3-环丁双酮分子中有二个羰基，但只出现一个羰基峰(约 1754 厘米$^{-1}$)，系不对称伸缩振动峰. 今列举若干环丁酮类化合物的数据(四氯化碳溶液)：



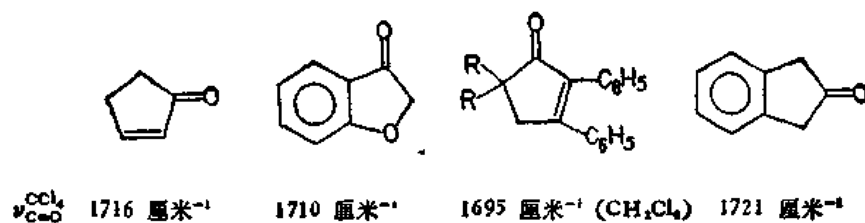
(3) 环戊酮类

大量甾体化合物的环戊酮羰基在溶液中测的数据是 1750—1740 厘米$^{-1}$ 与一般的环戊酮羰基峰相同.

α-碳上有卤素或其它电负性基团使 $\nu_{C=O}$ 波数有所升高，如



α,β-不饱和环戊酮 $\nu_{C=O}$ 比饱和戊酮低 30—40 厘米$^{-1}$,与开链酮近似. β,γ-不饱和酮则有所升高.



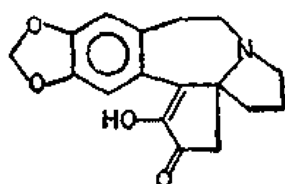
$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1716 厘米$^{-1}$　　1710 厘米$^{-1}$　　1695 厘米$^{-1}$ (CH_2Cl_2)　1721 厘米$^{-1}$



$\nu_{C=O}$ 1698 厘米$^{-1}$(糊)

1715 厘米$^{-1}$;　1640 厘米$^{-1}$ (C=C); 1410 厘米$^{-1}$(—CH_2C(=O)—).

α-羟基 α,β-不饱和环戊酮是 α-双酮的烯醇式,$\nu_{C=O}$ ~ 1700 厘米$^{-1}$. 如粗榧碱在氯仿溶液中 $\nu_{C=O}$ 在 1700 厘米$^{-1}$;$\nu_{C=C}$ 1645 厘米$^{-1}$;ν_{OH} 3475 厘米$^{-1}$和 3300 厘米$^{-1}$ [J. Am. Chem. Soc., 97, 2503 (1975)].



插烯双酮的羰基峰波数均比其它羰基低,在 1680—1670 厘米$^{-1}$. 例如萜类酮 A 和 B 交叉共轭双酮的波数是 1670 厘米$^{-1}$,比内酯和五或六元不饱和酮均低.



(A)

1670 厘米$^{-1}$(插烯双酮)

1800 厘米$^{-1}$(内酯)

1780 厘米$^{-1}$(五元不饱和酮)

1720 厘米$^{-1}$(六元不饱和酮)

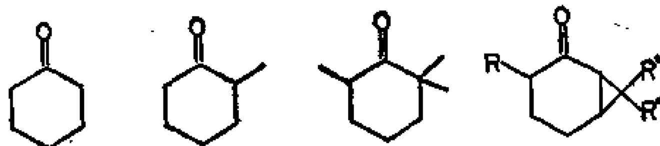
(B)

1680 厘米$^{-1}$(插烯双酮)

(4) 环己酮类

饱和环己酮: 在非极性溶剂中 $\nu_{C=O}$ 在 1725—1705 厘米$^{-1}$范围.

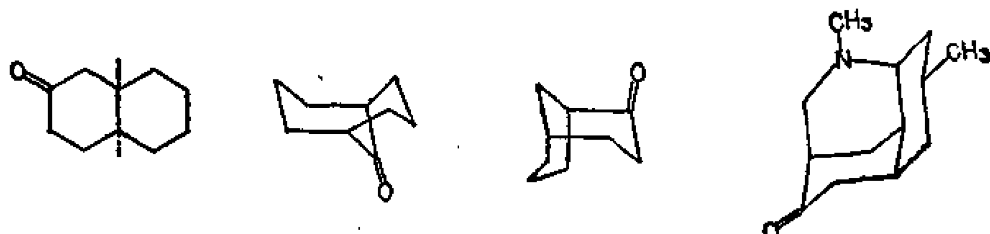
在极性溶剂或固相中略低。



$\nu_{C=O}$ 1718 厘米$^{-1}$ (CCl_4)　　1715 厘米$^{-1}$　1705 厘米$^{-1}$　　1685 厘米$^{-1}$

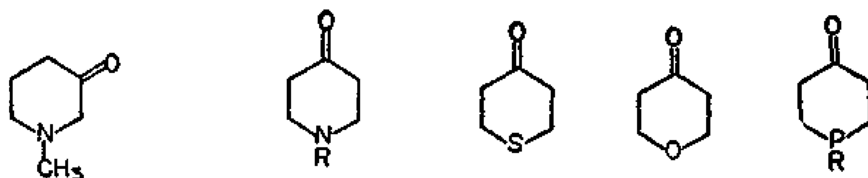
1714 厘米$^{-1}$(纯液)

1711 厘米$^{-1}$ ($CHCl_3$)



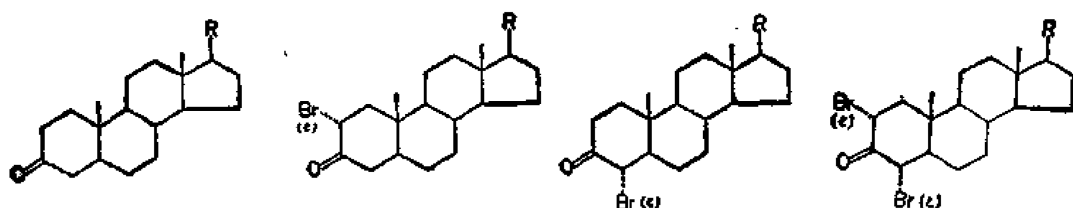
1718 厘米$^{-1}$　　1724 厘米$^{-1}$　　1717 厘米$^{-1}$　　1690 厘米$^{-1}$

1400 厘米$^{-1}$($-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$)



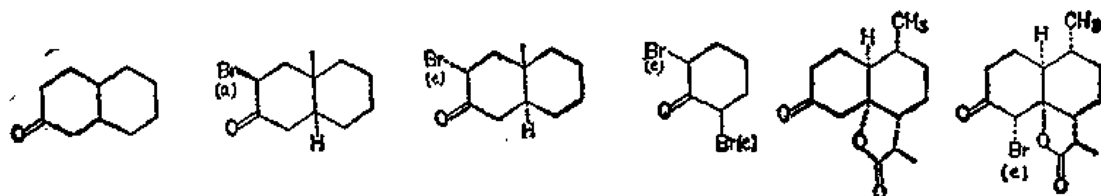
$\nu_{C=O}$ 1726 厘米$^{-1}$　1716 厘米$^{-1}$(纯液) 1716 厘米$^{-1}$ (CCl_4) 1715 厘米$^{-1}$(纯液)　1710 厘米$^{-1}$(纯液)

α-卤代环己酮：在构象固定的六元环酮中，当环处椅式时，α-直立溴 (a) 对羰基影响较小；α-平伏溴 (e) 使羰基升高约 20 厘米$^{-1}$。

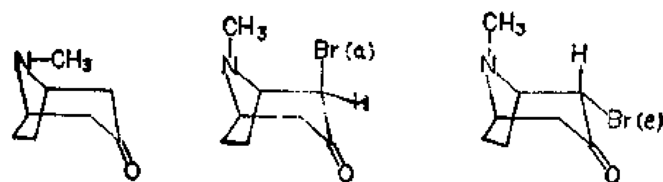


$\nu_{C=O}$ 1713－1719 厘米$^{-1}$　　1735 厘米$^{-1}$　1733 厘米$^{-1}$　　1756—1758 厘米$^{-1}$

1710 (12 位酮)

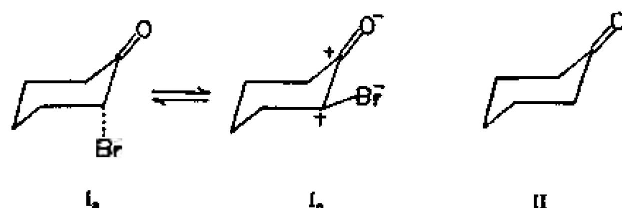


$\nu^{CCl_4}_{C=O}$ 1724 厘米$^{-1}$ 1720 厘米$^{-1}$　1745 厘米$^{-1}$　1757 厘米$^{-1}$　1710 厘米$^{-1}$　1730 厘米$^{-1}$



$\nu_{C=O}$ 1718 厘米$^{-1}$　　1722 厘米$^{-1}$　　1742 厘米$^{-1}$

凡简单的α-卤代环己酮，环的构象容易逆转，因此在不同的极性溶剂中，二种构象异构体 I_a 和 I_e 的相对含量不同，羰基峰的位置及强度均有变化。表 12-32 中列有不同溶剂中平伏溴 (I_e) 和直立溴 (I_a) 的异构体羰基峰波数。



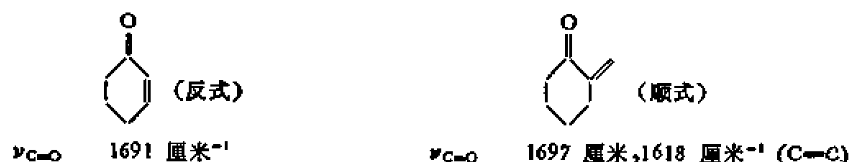
I_a　　I_e　　II

表 12-32　不同溶剂中α-溴代环己酮的二个异构体的羰基峰位置及相对强度(厘米$^{-1}$)

溶剂	$\nu_{C=O}$			I_a 异构体峰强度(%)
	I_a	I_e	II	
液体	1749	1732	1724	~50
CCl_4	1742	1730	1730	74
$CHCl_3$	1736	1721	1711	68
CS_2	1738	1726	1726	68
C_6H_6	1741	1729	1724	60
O　O	1740	1728	1719	57
$(CH_3)_2SO$	1743	1729	1717	53 羰基峰变宽
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	1741	1728	1732	45 同上
H	1743	1728	1737	55 同上

从表上可见溶剂极性增大有利于 I_e 异构体，因为α-平伏溴同羰基处于同一平面，极性溶剂的溶剂化作用可缓解其极化而使之占优势。

α,β-不饱和环己酮：α,β-不饱和环己酮有二类：一类是环外共轭双键，为顺式构象(cisoid)；另一类是环内共轭双键，系反式构象 (transoid)。无论哪一种 α,β-不饱和环酮，只有一种构象异构体，因此这类化合物的羰基峰只有一个，$\nu_{C=O}$ 大多在 1684—1674 厘米$^{-1}$。环外双键的α, β-不饱和酮羰基峰波数略高于环内双键的化合物。此外还有 $\nu_{C=C}$



$\nu_{C=O}$　1691 厘米$^{-1}$　　$\nu_{C=O}$　1697 厘米，1618 厘米$^{-1}$ (C=C)

吸收峰，由于溶剂极性的变化对高波数峰的影响大，故将其指定为羰基伸缩振动特征峰，

表 12-33 α,β-不饱和环酮顺、反异构体的 C=O 及 C=C 特征峰位置(厘米$^{-1}$)及强度比(γ^i)

	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\Delta\nu$	$E(\nu_{C=O}/\nu_{C=C})$	$\gamma^i\left(\frac{\nu_{C=O}}{\nu_{C=O}}\right)$	溶剂
顺式构象						
	1685	1617	68	7300/4360	1.7	CCl_4
	1712	1636	77	6800/6000	1.1	同上
CH_3O	1707	1627	80	8800/8700	1.0	同上
HO, HO	1675	1585	90			$CHCl_3$
HO	1740	1650	90			同上
	1685	1611	74			
CHC_3H_7	1692	1620	72			
反式构象						
	1683	1646	37	12700/1250	10.0	CCl_4
	1672	1636	36	11600/1100	10.5	同上

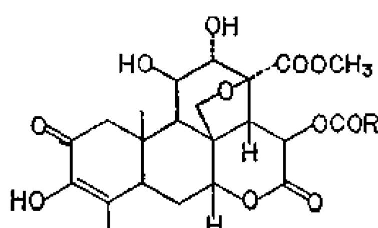
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\Delta\nu$	$E(\nu_{C=O}/\nu_{C=C})$	$\gamma^i\left(\frac{\nu_{C=O}}{\nu_{C=C}}\right)$	溶剂
	1680	1622	58	15800/1700	9.1	同上
	1684	1622	62	10800/89	116	同上
C_8H_{17}	1680	1619	61	14900/1760	8.5	同上
	1680	1641	40			
H, OH, OCH_3, H, COOH	1667	1626	41			KI
	1667	1639	28			$CHCl_3$
	1658	1629	29			CCl_4
	1642	1603	39			CH_2Cl_2

将低波数的峰指定为双键伸缩振动峰.

鉴定 α,β-不饱和环酮是顺式还是反式结构的根据同开链酮大体相同：其一是羰基峰同双键峰的距离（$\Delta\nu$）.顺式异构体的 $\Delta\nu$ 大于反式异构体.其二是顺式异构体的 C=O 同 C=C 偶合强,因此羰基和双键的吸收强度比值接近于一. 反式的偶合弱,羰基峰与双键峰的强度比较悬殊,通常前者比后者强 5 倍以上. 具体例子列于表 12-33.

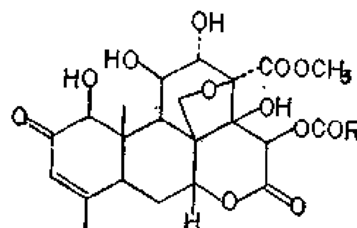
α 位有氢的 α,β-不饱和酮在溶剂中，因 α-碳氢键的面外弯曲振动的倍频与羰基基频之间有费米共振而使羰基峰分裂.

α,β-不饱和环己酮的 α-位若被极性基团取代,羰基吸收峰的波数比无取代基的相应化合物的羰基峰高 10—25 厘米$^{-1}$. 下列鸦胆酚与苦木苦素的 $\nu_{C=C-C=O}$ 波数比鸦胆子素及凤眼草酮的 $\nu_{C=C-C=O}$ 波数分别高出 15 和 26 厘米$^{-1}$.



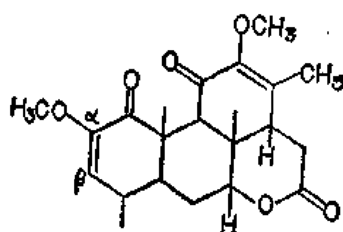
鸦胆酚

$\nu_{C=C-C=O}$ (OH) 1685 厘米$^{-1}$



鸦胆子素

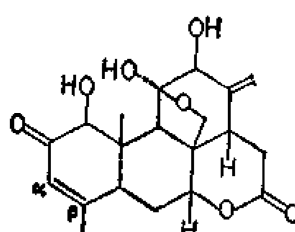
1670 厘米$^{-1}$



苦木苦素

$\nu_{C=C-C=O}$ (OCH$_3$) 1695 厘米$^{-1}$

$\nu_{C=C}$ 1640 厘米$^{-1}$

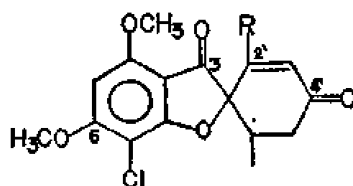


凤眼草酮

1669 厘米$^{-1}$

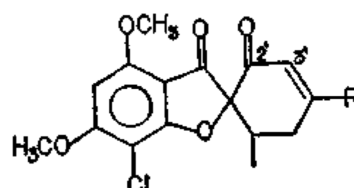
1620 厘米$^{-1}$

极性基团取代在 β 位的 α,β-不饱和环己酮的羰基波数比上述各类 α,β-不饱和环酮的波数都低. 如灰黄霉素 4′ 位酮基位于 1654 厘米$^{-1}$. 异灰黄霉素 2′ 位酮基在 1660 厘米$^{-1}$. 它俩红外光谱的羰基区的峰很复杂,1705 厘米$^{-1}$ (3 位 C=O)和 1654 厘米$^{-1}$ (4′ 位 C=O) 峰较 1615 和 1590 厘米$^{-1}$峰弱,但它们受溶剂影响较大,所以是羰基峰. 异灰黄霉



灰黄霉素

R	$\nu_{C=O}$ (中强)	$\nu_{C=C}$ (强)
H	1708, 1695, 1675	1615—1595, 1508
Cl	1706, 1684	1614, 1592、1506
OCH$_3$	1705, 1654	1615—1591, 1508

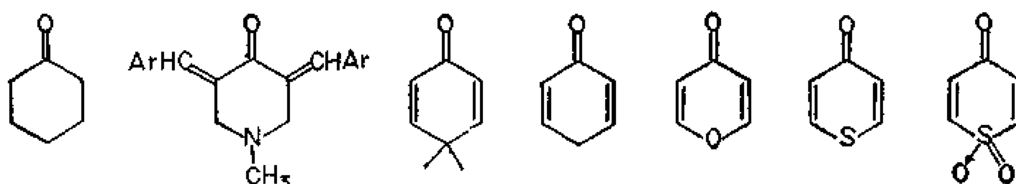


异灰黄霉素

$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
1696, 1684	1616—1594, 1506
1705, 1684	1614, 1590, 1506
1698, 1660	1614—1598, 1510

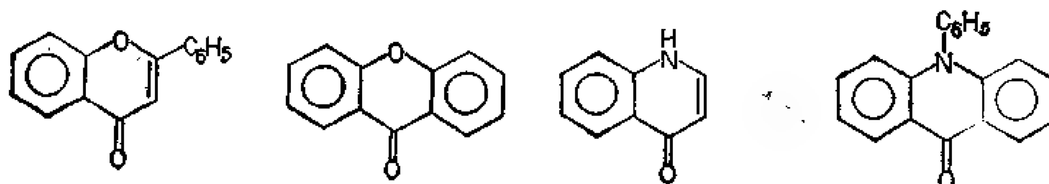
素 1614—1598厘米$^{-1}$峰不变，仅是强度有所减弱，因此将其确定为芳香骨架振动峰。今将它们在三溴甲烷溶液中的羰基和芳香骨架振动峰数据列出。[*J. Chem. Soc.*, 1292(1962); 1814(1963)]。

$\alpha, \beta, \alpha', \beta'$-不饱和环己酮：$\nu_{C=O}$ 位于 1669—1650 厘米$^{-1}$。当环内渗入杂原子后，若杂原子电负性强（$-I > +C$），$\nu_{C=O}$ 波数升高。杂原子电负性差如硫（$-I < +C$）则 $\nu_{C=O}$ 波数大幅度下降（~1600 厘米$^{-1}$）。砜类酮由于硫原子已没有孤电子对可以与羰基共轭，因此羰基波数升至 1667 厘米$^{-1}$。

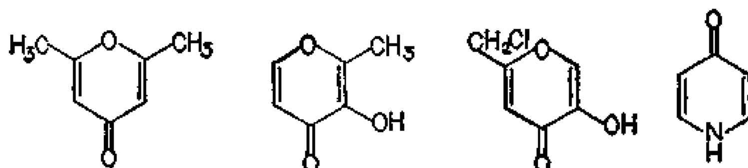


$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ 1724 厘米$^{-1}$ 1677—1655 厘米$^{-1}$ 1669 厘米$^{-1}$ 1657 厘米$^{-1}$ 1678 厘米$^{-1}$ 1643或1609厘米$^{-1}$ 1667 厘米$^{-1}$

1657 (C=C) 1574 (C=C)



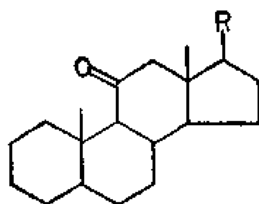
$\nu_{C=O}$ 1650 厘米$^{-1}$(固)　　1660 (CS_2)　　1647—1626 (固)　　1632 (固)

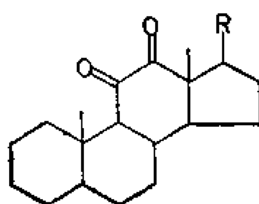


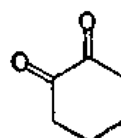
$\nu_{C=O}$	1667 厘米$^{-1}$	1653 厘米$^{-1}$	1653 厘米$^{-1}$	ν_1 1640 (C=O)
$\nu_{C=C}$	1600 厘米$^{-1}$	1613 厘米$^{-1}$	1613 厘米$^{-1}$	ν_2 1590 (βNH)
				ν_3 1550 (C=C)

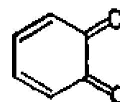
4-吡啶酮在羰基区有三个强峰。第一和第三个峰是羰基同双键偶合的，因为它们的相对强度随溶剂极性不同而有明显的改变，第二个峰由于氮上氢被氘或烷基取代后消失，故指定为 N—H 弯曲振动峰。

α-环己双酮：分子中二个羰基只能是顺式关系，相互之间有较强的偶极互斥作用，使 $\nu_{C=O}$ 波数升高，如 11,12-甾酮的 $\nu_{C=O}$ 波数比 11-甾酮的高 10—20 厘米$^{-1}$。因偶合而裂



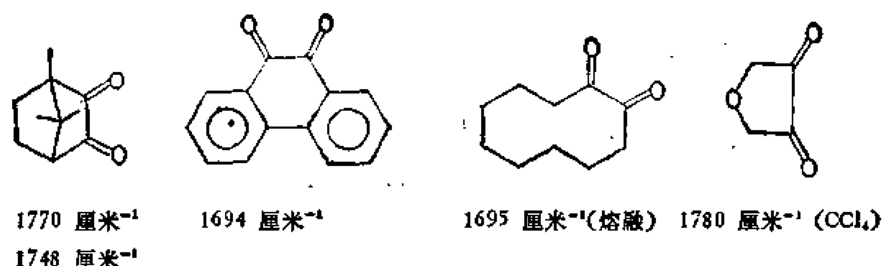






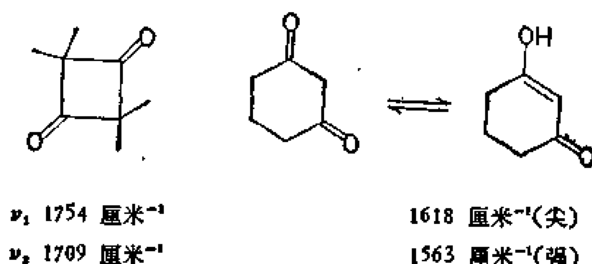
11-甾酮　　11，12-甾酮　　1724 厘米$^{-1}$(肩) 1669 厘米$^{-1}$

$\nu_{C=O}$ 1716—1706 厘米$^{-1}$　　1726 厘米$^{-1}$　　1661 厘米$^{-1}$(强)

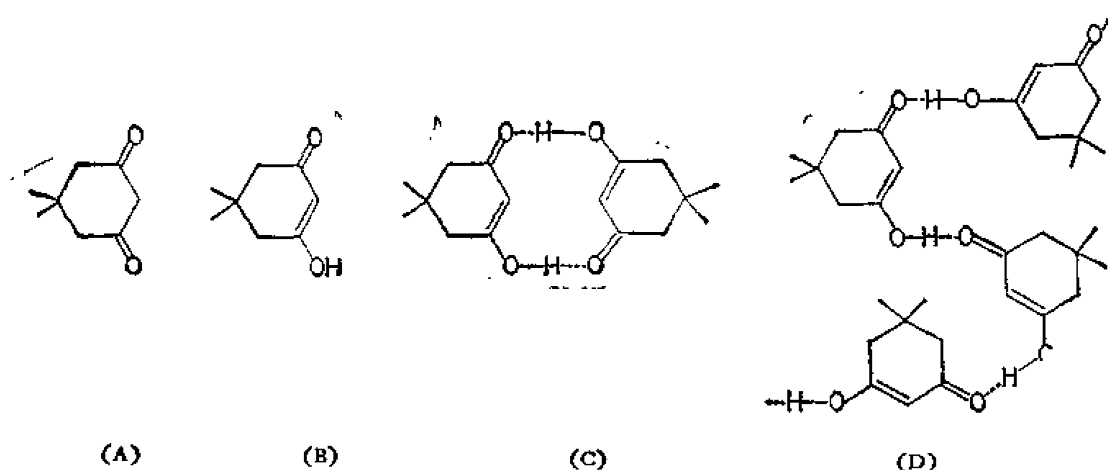


分为双峰的例子也是有的。

β-环己双酮：环的大小不同，$\nu_{C=O}$ 波数不同。环内有双键张力较大的，如四环双酮二个羰基处同一平面，偶合很强，因此二峰相距 30—40 厘米$^{-1}$。能够烯醇化的β-双酮只有一个羰基峰。如六元环的β-双酮如果α-碳上没有取代基者，差不多全部是烯醇式，此点与开链的β-双酮不同，因为后者大多是酮式和烯醇式的混合物。立体上无法形成分子内氢键螯合的β-双酮，只能是双分子或多分子之间的缔合。例如双甲酮有酮式 (A)、烯醇式



(B)、双分子缔合 (C) 和多分子缔合 (D) 四种形式。该类化合物的羰基吸收峰位置与测量的相有关。固态的双甲酮大多是以双分子 (C) 或多分子缔合 (D) 的形式存在的，羰基



峰在 1616 厘米$^{-1}$，双键峰在 1575 厘米$^{-1}$(图 12-12 a) 在 2632 厘米$^{-1}$处可以见到缔合羟基峰。在氯仿溶液中酮式 (A) 与双分子缔合 (C) 处于平衡状态。前者 $\nu_{C=O}$ 1708 厘米$^{-1}$；后者 $\nu_{C=O}$ 同 $\nu_{C=C}$ 在一起 (1605 厘米$^{-1}$)，强度随溶液浓度而异，浓溶液中分子间螯合占优势，故低波数峰宽大 (图 12-12 b)。一经稀释就变弱甚至消失。羟基峰作相应的变动。在氯仿-乙醇极性溶剂中，烯醇式 (B) 中的羰基同溶剂产生氢键，$\nu_{C=O}$ 和 $\nu_{C=C}$ 均在 1607 厘米$^{-1}$，峰宽大(图 12-12 c)。四氢呋喃极性溶剂中有微量酮式(A) ($\nu_{C=O}$ 1734 和 1713 厘

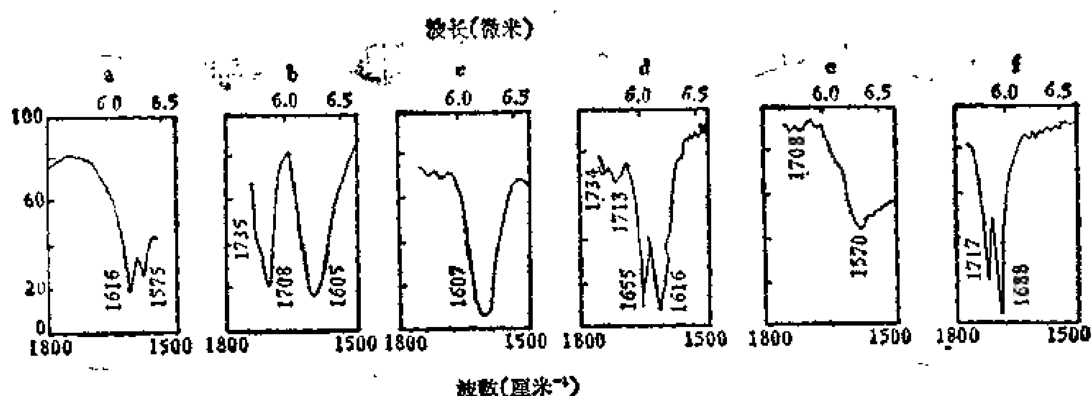
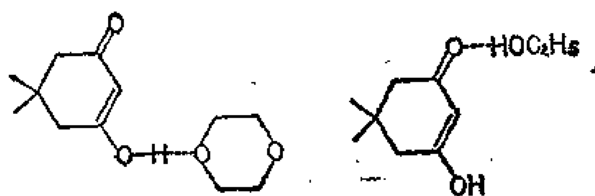


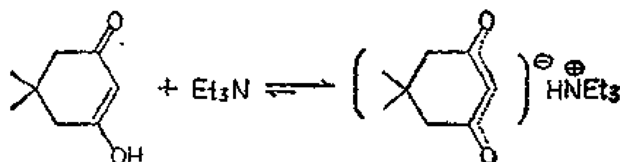
图 12-12 双甲酮在不同相和溶剂中的羰基吸收峰

a. 2 毫克/600 毫克 KBr; b. 20 毫克/1 毫升 $CHCl_3$; c. $CHCl_3$:C_2H_5OH=8:2; d. 20 毫克/1毫升  e. 2 毫克/1 毫升 $CHCl_3$+ 数滴三乙胺; f. 20 毫克化合物 (H)/1毫升 $CHCl_3$.

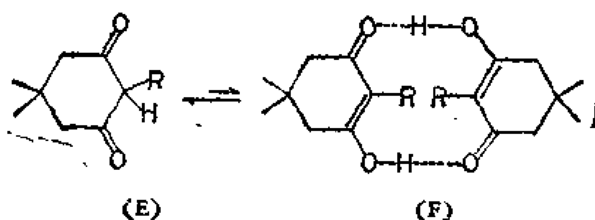
米⁻¹)和溶剂化的烯醇式 (B) ($\nu_{C=O}$ 1655 和 $\nu_{C=C}$ 1616 厘米⁻¹)(图 12-12 d)。

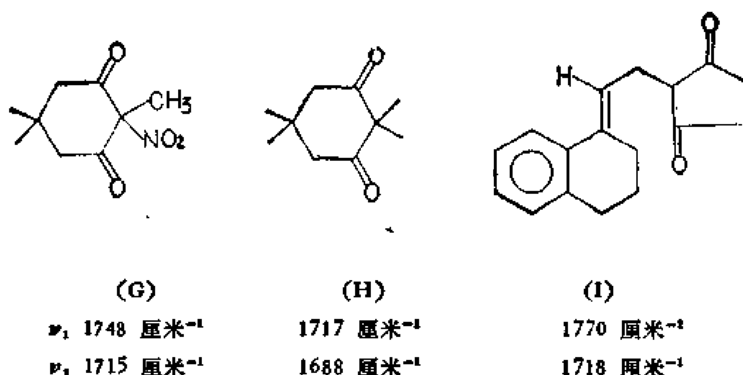


烯醇化的羟基同碱形成盐后,$\nu_{C=O}$ 降低～1570 厘米⁻¹. 可以利用这一特性确定 β-双酮. 如双甲酮在稀氯仿溶液中加入 1—2 滴三乙胺后,酮式 (A) 羰基峰 (1708 厘米⁻¹)极弱,而在 1570 厘米⁻¹处出现宽大的负离子特征峰(图 12-12 e)。



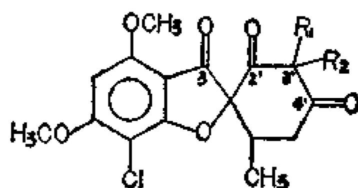
2-位单取代的双酮,当 R 取代基体积增大时, 双分子缔合 (F) 的趋势降低, 平衡有利于向左进行,因而低波数峰变弱,酮式 (E) 的羰基峰增强. 由于酮式 (E) 二个羰基在同一平面, 出现对称和不对称二种振动峰. 2 位双取代的双酮 (H) 羰基峰移向高波区 (图 12-12 f)。





(G)	(H)	(I)
ν_1 1748 厘米$^{-1}$	1717 厘米$^{-1}$	1770 厘米$^{-1}$
ν_2 1715 厘米$^{-1}$	1688 厘米$^{-1}$	1718 厘米$^{-1}$

灰黄霉酸（griseofulvic acid）在研糊中 2′，4′ 位烯醇式的羰基峰和 3 位酮的峰视 3 位有无取代基而不同：灰黄霉酸（1）和（2）在 3300 厘米$^{-1}$有羟基峰．2′ 位酮烯醇化后′



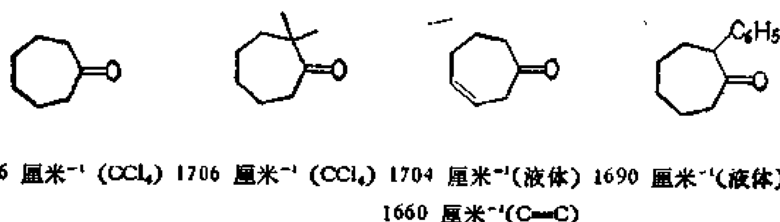
灰黄霉酸 (1) $R_1=R_2=H$ (2) $R_1=H$; $R_2=CH_3$ (3) $R_1=R_2=CH_3$

同 3 位酮之间有氢键螯合，所以 3 位酮在 1680—1670 厘米$^{-1}$．4′ 位酮变成 β-羟基酮，在 1650 厘米$^{-1}$．3′ 位全取代的化合物（3）不再能烯醇化，3 位和 2′ 位酮因 β-偶极作用波数升至 1755—1726 厘米$^{-1}$和 1702—1680 厘米$^{-1}$．

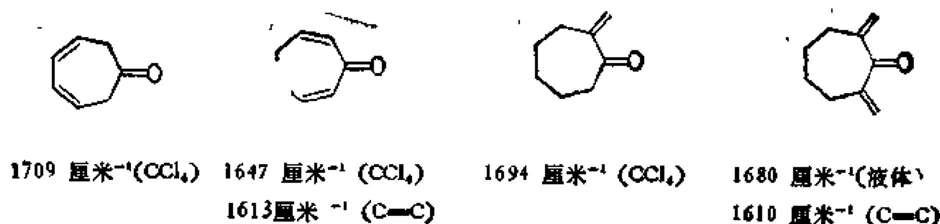
（5）七元环酮

$\nu_{C=O}$ 1706—1699 厘米$^{-1}$，波数比相同数目碳的开链酮稍低．当双键或苯基与羰基共轭后，降低波数（<1690 厘米$^{-1}$），如 2，3-苯骈环庚酮的 $\nu_{C=O}$ 为 1683 厘米$^{-1}$．当 α-位有吸电子取代基后又重新升高，升高的幅度与取代基的电负性成正比．如 2-氯代环庚酮（$\nu_{C=O}$ 1718 厘米$^{-1}$）比甲氧基取代的四氢秋水仙（$\nu_{C=O}$ 1710 厘米$^{-1}$）高．

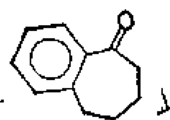
各种庚酮的羰基峰位置列于下：

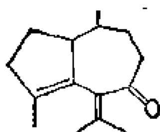


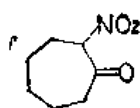
1706 厘米$^{-1}$ (CCl_4)　1706 厘米$^{-1}$ (CCl_4)　1704 厘米$^{-1}$(液体)　1690 厘米$^{-1}$(液体)
1660 厘米$^{-1}$(C=C)

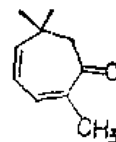


1709 厘米$^{-1}$(CCl_4)　1647 厘米$^{-1}$ (CCl_4)　1694 厘米$^{-1}$ (CCl_4)　1680 厘米$^{-1}$(液体)
1613厘米$^{-1}$ (C=C)　1610 厘米$^{-1}$ (C=C)









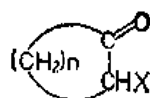
1683 厘米$^{-1}$ (CCl_4)	1680 厘米$^{-1}$ (CCl_4)	1718 厘米$^{-1}$	1661 厘米$^{-1}$
1672 厘米$^{-1}$ ($CHCl_3$)	1591 厘米$^{-1}$ (C═C)	1550 厘米$^{-1}$	

(6) 大环酮

大环酮的 $\nu_{C=O}$ 波数随环增大而下降，如环辛酮的羰基峰为 1704 厘米$^{-1}$，比环庚酮的羰基波数小 2 厘米$^{-1}$。但是当环增大到十元以上，$\nu_{C=O}$ 反而升高。至十三环酮时羰基位置与开链酮基本一致。

同双键共轭的大环酮的羰基波数低于 1700 厘米$^{-1}$，如从止咳化痰的中草药满山红中分到的杜鹃酮的 $\nu_{C=O}$ 为 1670 厘米$^{-1}$。由于费米共振，双键峰加强(图 12-13)。

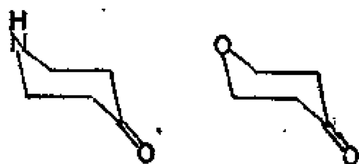
α 位有电负性原子或基团取代的大环酮，$\nu_{C=O}$ 波数升高，如



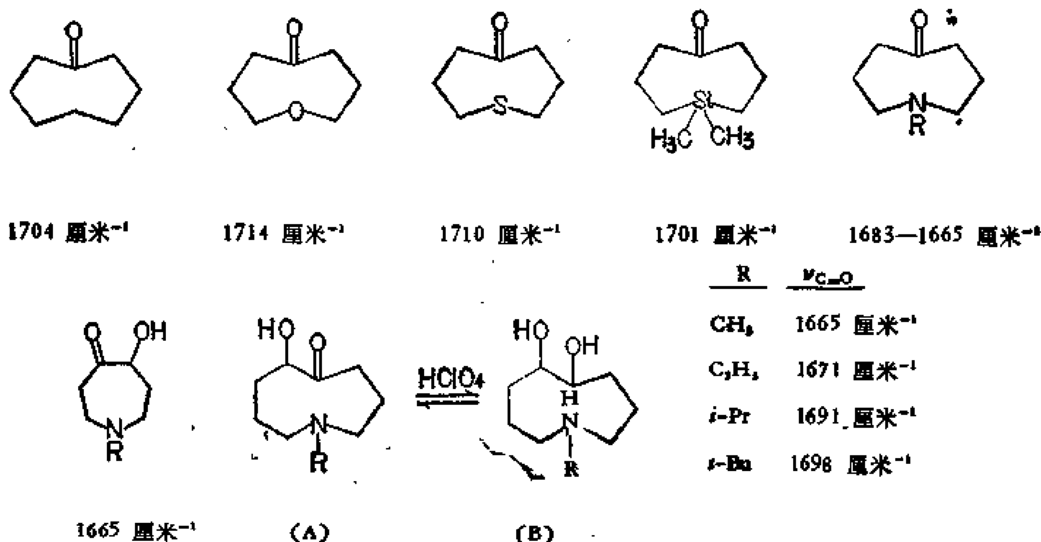
n	$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ (厘米$^{-1}$)
6	1725，(X═Cl)，1715 (X═F)，1710 (X═Br)
	1714
8	1718 (X═Cl)
10	1713 (X═Br)，1718 (X═F)



者无跨环作用，如 4-氮环己酮和 4-氧环己酮都在1710厘米$^{-1}$附近，与环己酮无大差异。大



于七元的杂环酮在四氯化碳中的羰基波数比环己酮略低（<1718 厘米$^{-1}$）。九元环酮(A)因跨环效应形成极限式（B）。R 基团增大（$CH_3 \rightarrow C_2H_5 \rightarrow i\text{-}Pr \rightarrow t\text{-}Bu$）跨环的趋势降



低，$\nu_{C=O}$ 波数有所升高。R 基是小基团的氯酸盐全部为 B 式，羰基峰消失。惟 R 为叔丁基大基团方抑止跨环效应，过氯酸盐仍有酮式（A）羰基峰（1698 厘米$^{-1}$）。十一元以上的环酮，$\nu_{C=O}$ 恒定在 1700 厘米$^{-1}$。

12-7-4 芳族酮

芳族酮分二类：一类是芳香-脂肪酮，$Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$。另一类是双芳酮，$Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar$。它们应有羰基、芳环上=C—H 伸缩振动和弯曲振动等特征峰。本节讨论的重点是羰基峰。

（1）芳香-脂肪酮

该类化合物的 $\nu_{C=O}$ 为 1692—1680 厘米$^{-1}$（稀溶液），比饱和脂肪酮低 25—30 厘米$^{-1}$。与 α,β-不饱和酮的羰基波数相同，惟芳香酮在下列三个区出现对应特征峰：

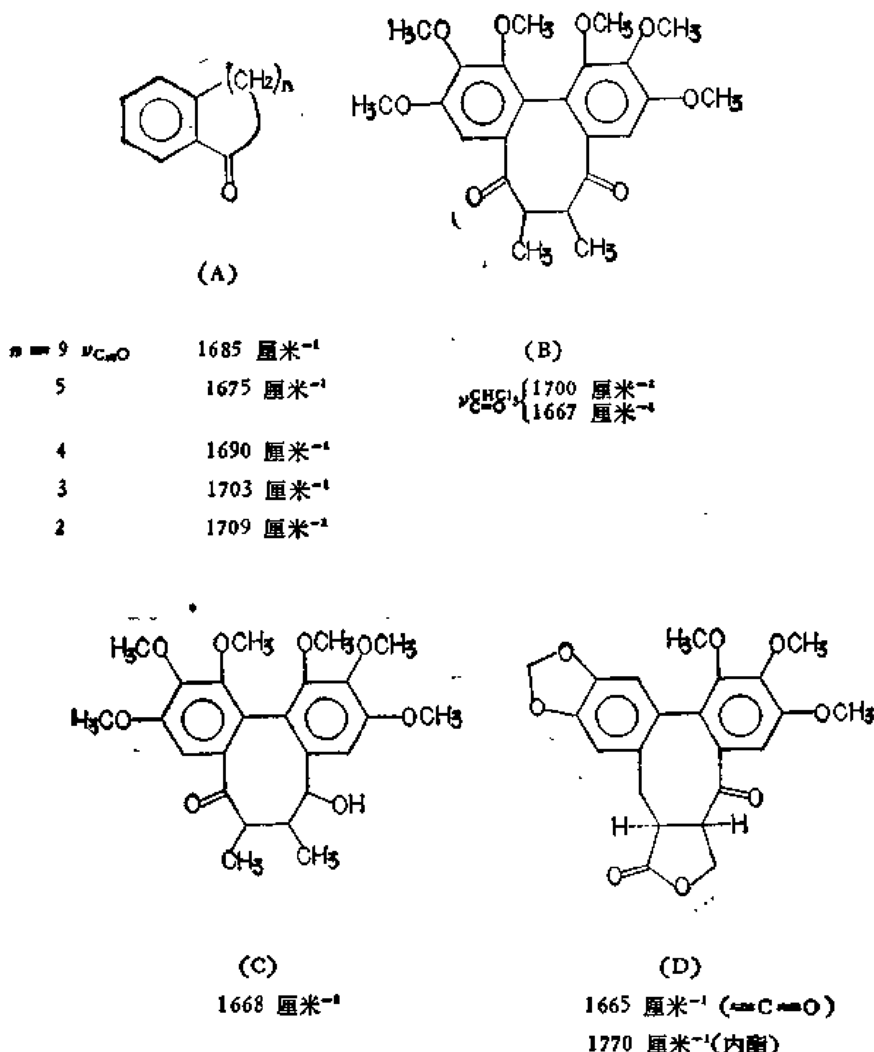
其一，芳香环上的氢大多在 3330—3030 厘米$^{-1}$区出现弱而尖的峰。

其二，芳香环的骨架振动在 1639—1470 厘米$^{-1}$区内出现数个强弱不等的特征峰。

第三，芳香环上取代基的定位峰在 910—665 厘米$^{-1}$。

芳香脂肪酮同双芳酮又有什么不同呢？上述三个区是大体上一样的，但羰基峰形后者大多是对称的，而芳香-脂肪酮却同脂肪酮相仿，因有旋转异构体而使羰基峰二侧不对称。

芳香-脂肪环酮的羰基峰位置不仅与环的大小有关(见化合物A的$\nu_{C=O}$数据),而且与羰基同芳香环的角度相关。处同一平面内的羰基波数低于共轭不佳的羰基达35厘米$^{-1}$。例如顺式双甲基联苯环辛-γ-双酮(B)在氯仿溶液中有二个羰基吸收峰(1700和1667



(A)

$n=9$ $\nu_{C=O}$ 1685 厘米$^{-1}$
5 1675 厘米$^{-1}$
4 1690 厘米$^{-1}$
3 1703 厘米$^{-1}$
2 1709 厘米$^{-1}$

(B)

$\nu_{C=O}^{CHCl_3}$ {1700 厘米$^{-1}$, 1667 厘米$^{-1}$}

(C)

1668 厘米$^{-1}$

(D)

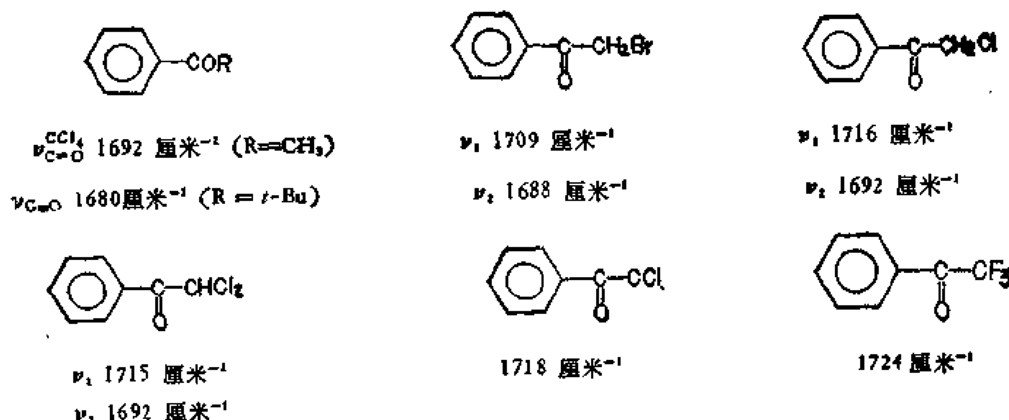
1665 厘米$^{-1}$ (=C=O)
1770 厘米$^{-1}$(内酯)

厘米$^{-1}$),相距33厘米$^{-1}$。若用叔丁氧基氢化铝锂还原,可以得到还原物(C),只剩下低波数的羰基峰(1668厘米$^{-1}$)。由此证明(B)物中二个羰基的立体环境是不同的,高波数的羰基与苯环不在同一平面内,由于共轭不佳而升高波数[*Tetrahedron Letter*, 464(1977)]。

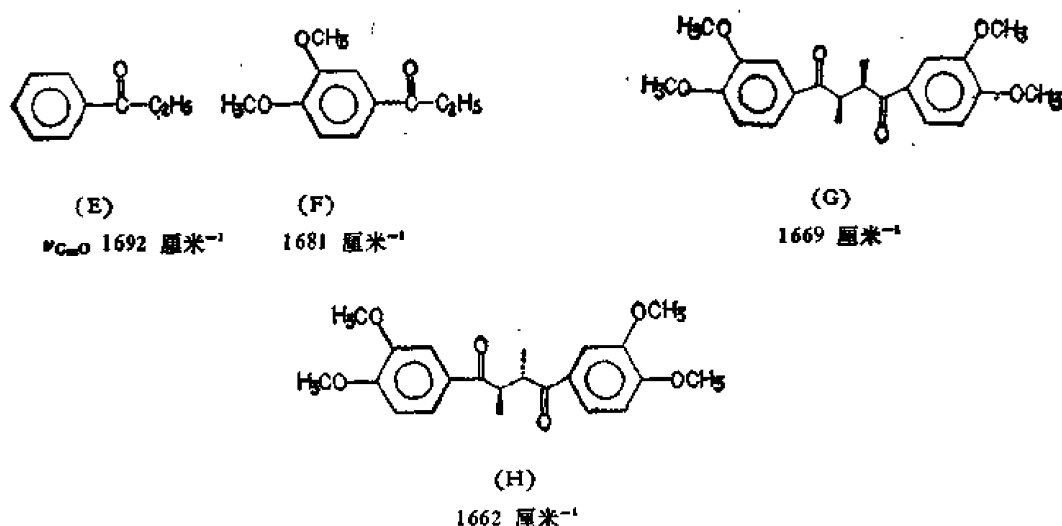
芳香-脂肪酮分子中的取代基是在芳香环上,还是在脂肪链上,对羰基的影响有所不同:

若脂肪链的α-碳上有烷基取代时,羰基位置变动甚小。除非取代基大到使 C–C(=O)–C 键角变大(>120°),波数略有所降。如叔丁基苯甲酮羰基波数比苯乙酮低10厘米$^{-1}$。

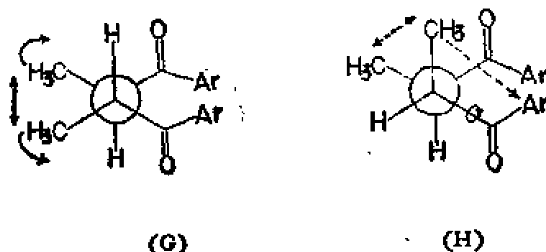
α-碳上有电负性基团者,由于吸电子诱导效应使$\nu_{C=O}$波数上升。电负性基团越多,升得越高。凡是脂肪链的α-碳上单或双取代卤代酮有二个羰基峰,因是旋转异构体来,因此相对强度与温度有关。硝基对羰基影响极小。



芳环上取代基对羰基峰的影响有二种：一种是电性效应，取代基在间、对位，羰基峰位置与取代基的σ常数成直线关系。另一种是立体效应，常常迫使羰基偏离苯环面而使 $\nu_{C=O}$ 波数升高。如羰基邻位有大基团，羰基同苯环失去共轭，$\nu_{C=O}$ 同饱和酮接近。对比下列四个化合物在四氯化碳溶液中的羰基峰波数：



化合物(F)间、对位有推电子取代基，使羰基上电荷密度比化合物(E)高，因此羰基伸缩振动能量降低。但化合物(G)和(H)取代基与(F)相同，为何进一步有所降低呢？主要是空间位阻，按 Dreiding 分子模型观察化合物(H)的甲基之一不仅与邻位的甲基有空

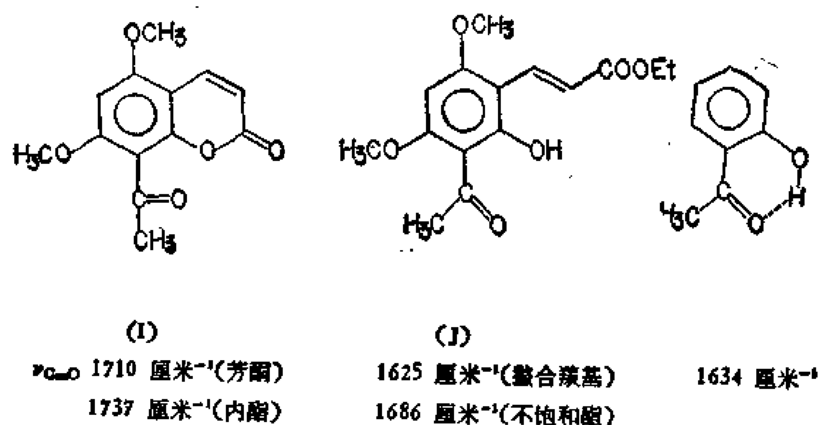


(G) (H)

间位阻，而且还与靠其近的一个芳环上邻位氢有较大的位阻(虚线箭头所指)，这种位阻须靠旋转C—C键(实箭头所示)缓解，旋转的结果使二个羰基靠近，电子互相交盖，相互作用加强，所以 $\nu_{C=O}$ 波数降低。在化合物(G)中二个甲基的立体障碍只要靠二个羰基之

间的 C—C 单键转动就可以缓解，而这种旋转反而使羰基相互交盖的趋势变小，因而化合物 (G) 的 $\nu_{C=O}$ 下降不及化合物 (H) 多 [*J. org. chem.*, **37**, 4372(1972)].

邻位羟基取代的芳香酮能形成分子内氢键，羰基如同乙酰丙酮的羰基一样，低至 1640 厘米$^{-1}$以下，大多在 1639—1613 厘米$^{-1}$区. 对比化合物 (I) 和 (J)，后者有邻羟基，



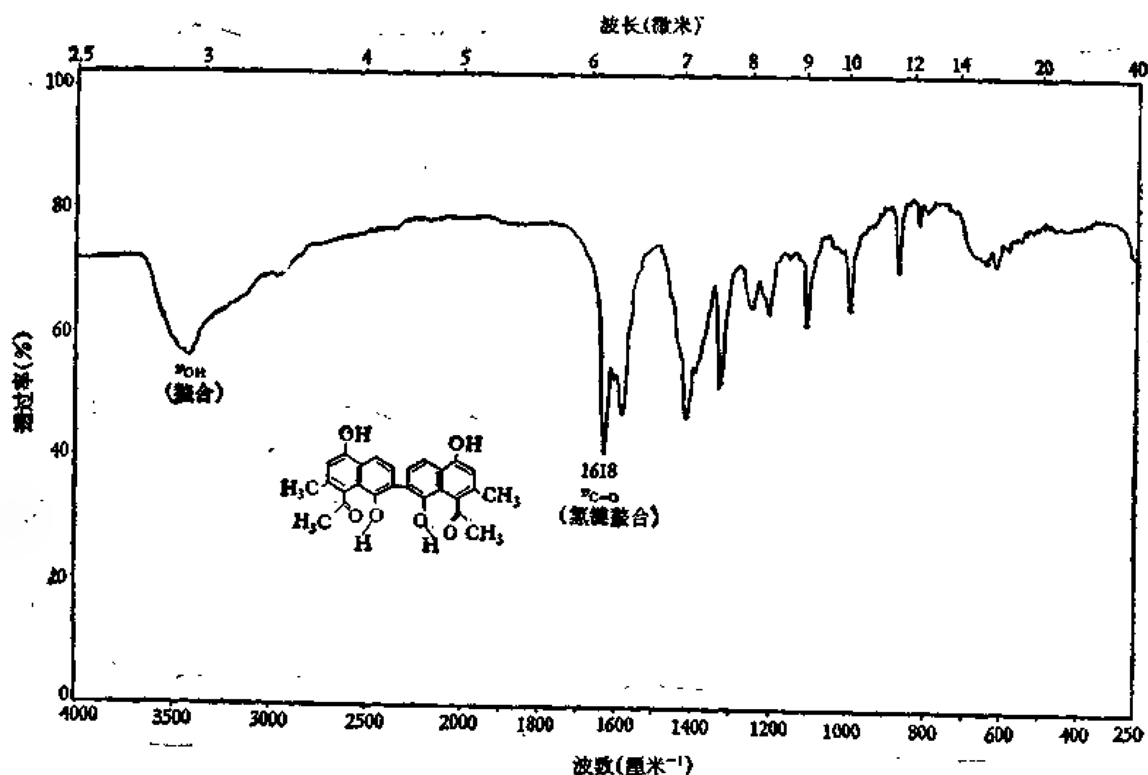
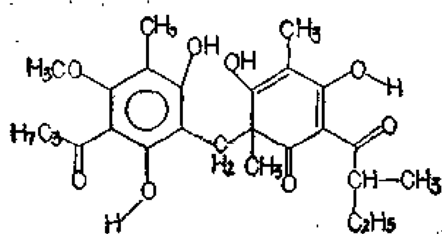
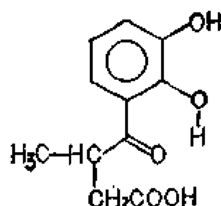


图 12-14 抗吸血虫活性物质萱草根素，KBr 片

产生氢键螯合 (ν_{OH} 3030 厘米$^{-1}$)，使羰基波数低于前者 85 厘米$^{-1}$. 羟基酰化后羰基与 (I) 相近.

驱虫药鹤草酚 (K)、白花丹素 (L) 和萱草根素(图 12-14) 分子中的邻羟基酮的羰基特征峰波数均在 1640 厘米$^{-1}$以下.





(K)

$\nu_{C=O}$ 1603 厘米$^{-1}$(螯合 C═O)

1667 厘米$^{-1}$ (C═C)

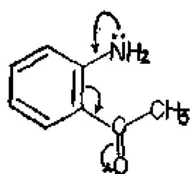
3096厘米$^{-1}$(螯合 OH)

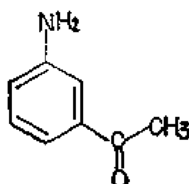
(L)

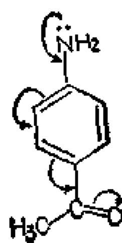
1639 厘米$^{-1}$

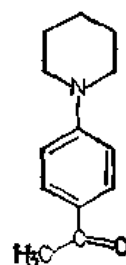
表 12-34 中列举各类芳香-脂肪酮的羰基峰数据. 从中可见萘或菲等邻羟基酮的羰基波数比无邻羟基的低 50—60 厘米$^{-1}$. 2、3 位邻羟基酮只低 25—30 厘米$^{-1}$,因为萘环的双键位置是“固定”的. 菲的 9, 10 位双键性质比萘 1, 2 位双键更强, 所以 9, 10 位上螯合羰基的波数降低 75 厘米$^{-1}$ ($\nu_{C=O}$ 1592 厘米$^{-1}$).

邻、对位氨基取代的芳酮羰基峰位置与邻羟基酮相近, 低至 1639 厘米$^{-1}$, 但在 3472 和 3390 厘米$^{-1}$处有游离的 ν_{NH_2} 峰,表明分子中无氢键,羰基波数低于苯乙酮的原因只能用电子转移解释.





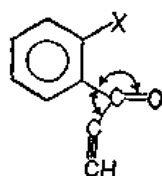


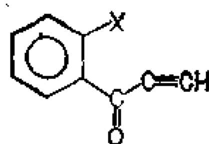


$\nu_{C=O}$ 1639 厘米$^{-1}$ 1667 厘米$^{-1}$ 1639 厘米$^{-1}$ 1642 厘米$^{-1}$

ν_{NH_2} 3472, 3344 厘米$^{-1}$ 3497,3390 厘米$^{-1}$ 3390, 3333, 3226 厘米$^{-1}$

邻位卤素取代的芳香酮有二种构象异构体. 如邻卤苯甲酰乙炔, 因有顺、反异构体,





顺式 反式

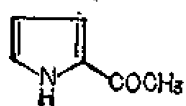
在环己烷溶液中的羰基峰与苯甲酰乙炔不同, 前者羰基峰不对称. 由于 C—C═O 的键角大于 C—C≡C 键角(箭头所示),加之 C═O 键短于 C—C≡C 键,因此与卤素的空间位阻顺式异构体小于反式异构体,故顺式占优势,即高波数峰强,低波数为肩峰,此推论经 X 光单晶衍射证实 [*J. Chem. soc.* (B), 1141 (1967)].

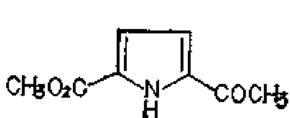
表 12-34　芳香-脂肪酮的羰基峰波数及取代基的影响(Δν)(厘米$^{-1}$)

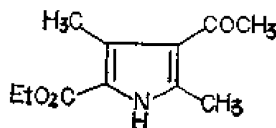
	$\nu_{C=O}$	Δν	相	羰基移动原因
$C_6H_5COCH_3$	1672 1680		CCl_4 $CHCl_3$	
2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2COCH_3$	1701	21	$CHCl_3$	邻位甲基的立体位阻使羰基偏离苯环面
p-$O_2NC_6H_4COCH_3$	1691	10		吸电子诱导效应
o-$O_2NC_6H_4COCH_3$	1704	24		
o-$CH_3OC_6H_4COCH_3$	1667	−13		*P*-π 共轭效应
o-HOC_6H_4COPr	1639	−41		分子内氢键
1-(苯并咪唑-1-基)-CH_2NH-C_6H_4-p-$COCH_3$	1655	−25	KBr	*P*-π 共轭效应
2-萘基-$COCH_3$	1685			
1-羟基-2-萘基-$COCH_3$	1625	−60		邻羟基酮形成螯合氢键
2-羟基-1-萘基-$COCH_3$	1625	−60		同上

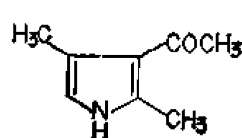
	$\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$	相	羰基移动原因
	1657	−28		2,3 位邻羟基酮氢键较 1，2 位差
	1695	+10		迫位氢的立体位阻，羰基偏离芳环平面
	1672			
	1669			
	1667			
	1592	−75		9,10 位上螯合羰基波数比其它位的低是因为 9，10 位双键性质最强
	1720	40	$CHCl_3$	α-碳上有强电负性氧原子取代，所以比苯乙酮羰基波数高
	1743	63	KBr	
	1750	70	CCl_4	

	$\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$	相	羰基移动原因
	1677	−3	研糊	实质上是插烯酰胺
	1682	2	同上	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH=CH)-N<$
	1620−1590	−60−−90	同上	氮上电子对可共轭到羰基上
	1640−1620	−40−−60	同上	
	1630	−50	同上	
	1626	−54	同上	
	1696—1680 1647—1632	10 ~40		C=O与S—S处反式 C=O与S—S处顺式

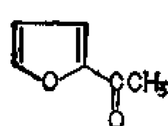




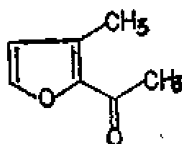




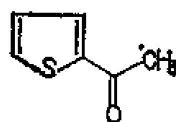
1642 (ε^a440)　1674 (ε^a410)　1650 (ε^a510)　1637(ε^a440)



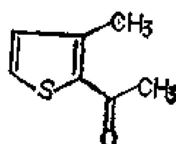
1681, 1570



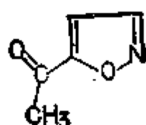
1670 (液体)



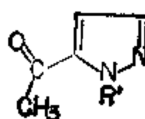
1667 (液体)



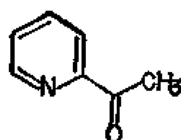
1664 (液体)



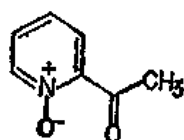
1689 (KBr)



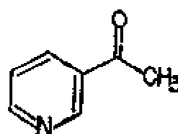
1681($CHCl_3$)



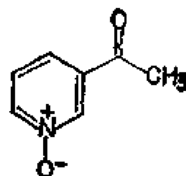
1695



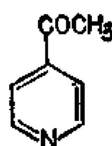
1691



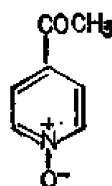
1690



1707



1700



1692

(2) 双芳酮 (Ar—C(=O)—Ar)

双芳酮的羰基峰波数比芳香-脂肪酮约低 25 厘米$^{-1}$，大多在 1670—1650 厘米$^{-1}$. 同三氯化铝形成复合物后羰基波数下降 70—150 厘米$^{-1}$. 该类酮在石蜡研糊中可低至 1615 厘米$^{-1}$. 2-位有羧基取代的高至 1685 厘米$^{-1}$. 邻位卤素取代的因场效应而高于一般芳酮. 如 1, 8- 萘双酮 X＝Cl时，它的邻羰基波数高至 1696 厘米$^{-1}$.

今将各类双芳酮列于表 12-35。

表 12-35 双芳酮类羰基峰波数[厘米$^{-1}$ (CCl_4)]

1663　　1669 和 1648　　1645

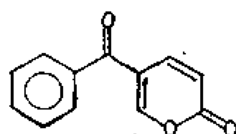
2212 ($\nu_{C\equiv C}$)

1639　　1658　　1667

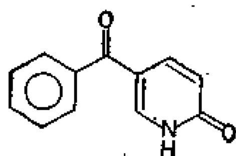
R	X	Y	$\nu_{芳香C=O}$	$\nu_{其它C=O}$
H	H	H	1667	
2-$COOCH_3$	H	H	1675	1724
2-$COOCH_3$	Cl	H	1681	1727
4-CH_3	Cl	SO_2NH_2	1664	
4-COOH	Cl	SO_2NH_2	1672	1727
4-$CONH_2$	Cl	SO_2NH_2	1669	1689
2-$CONMe_2$	Cl	SO_2NH_2	1675	1645

1639　　1626　　1647　　1662

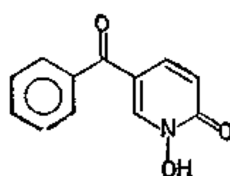
1702 (糊)　　1720; 1695 (糊)　　1695 (糊)　　1689



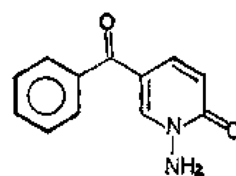
1637 (KBr)



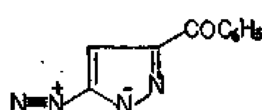
1629 (KBr)



1672



1667



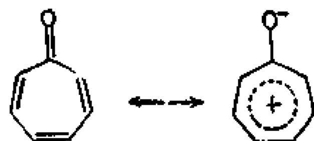
1650 ($\nu_{N\equiv \overset{+}{N}}$ 2137)



1648 ($\nu_{N\equiv \overset{+}{N}}$ 2146)

12-7-5 环庚三烯酮和环庚三烯酚酮

(1) 环庚三烯酮



环庚三烯酮分子有芳香性，红外光谱中表现出三种特征峰：其一为芳香氢的吸收峰 $\nu_{=C-H}$ 3000 厘米$^{-1}$以上区。其二为羰基吸收峰，$\nu_{C=O}$ 1700—1570 厘米$^{-1}$，峰宽而强。五十年代认为羰基区内波数最高的峰归属羰基 [*Chem. Rev.*, 55, 19 (1955)]，后经溶剂法研究发现并不尽然，而与分子结构有关(表 12-36)，高波峰可能是环的骨架振动。羰基波数低

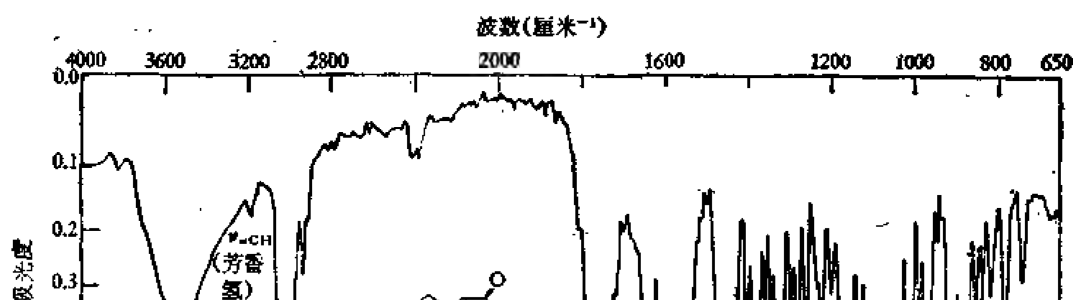


表 12-36　环庚三烯酮在不同溶剂中 1700—1570 厘米$^{-1}$区的吸收峰(厘米$^{-1}$ [1])

CH_3COCH_3		(R=CH$_3$, C$_2$H$_5$)			$n=5-7$　$n\geq9$
$\nu_{C=O}^{CHCl_3}$ 1713 $\nu_{C=C}$ —	1577 强 1635 中 1650	1590 强 1618	1590 强 1619 中	1649 强 1619 1594 1574 弱	1685强- 1608- 1633　1597 1625弱- 1619 1613　1617
$\nu_{C=O}^{CH_3CN}$ 1716 $\nu_{C=C}$ —	1583 强 1634 中 1650 1634	1593 强 1619	1594 强 1623 中	1650 强 1625 1594 中 1571 弱	1688 强　1608
$\nu_{C=O}^{C_6H_6}$ 1718 $\nu_{C=C}$ —	1591 强 1635 中 1645 中	1597 强 1626 1618	1597 强 1623 中	1652 强 {1625 1595 中 1574 弱}	1691强　1613～1603 同上1620
$\nu_{C=O}^{C_2H_2Cl_4}$ 1722 $\nu_{C=C}$ —	1597 强 {1637 中 1646 中}	1601 强 {1618 1628}	1601 强 1625 中	1657 强 {1652 强 1625 1596 中 1574 弱}	1693强- 1621　强 1640 1627 弱- 1618　1613　肩
$\nu^{C_6H_{12}}$ 1726 $\nu_{C=C}$ —	1597 强 {1637 中 1647}	1606 强 {1617 1630}	(不溶)	1661 强 {1621 1596 中 1572 弱}	1700 强-1626 强 1643

1) *Helv. Chim. Acta*, **44**, 387(1961).

的原因是由于该化合物高度共轭、极性大及七元环羰基键有张力之故。从海南岛的红壳松中分离出的抗癌活性成分海南粗榧内酯醇(图 12-15) 的羰基低至 1587 厘米$^{-1}$．通过硼氢化钠将其还原为羟基,该峰消失得以证明．第三类特征峰是芳香环的骨架振动,与芳香化合物类同,在 1640—1530 厘米$^{-1}$区有多个峰．

(2) 环庚三烯酚酮

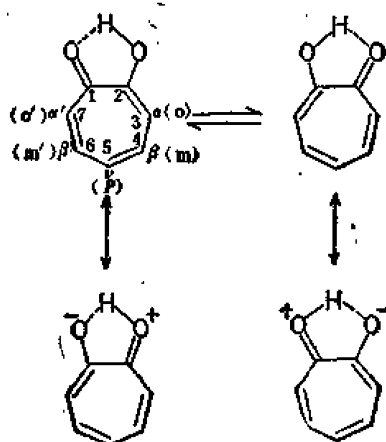
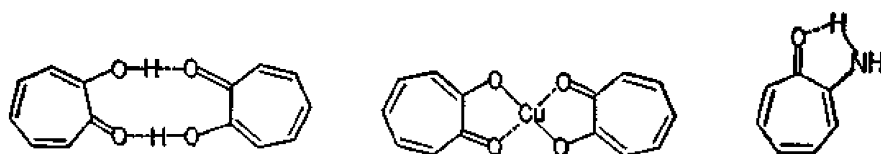


表 12-37 酚酮、烯酮和七元酮羰基吸收峰位置(厘米$^{-1}$)

环庚三烯酚酮	$\nu_{C=O}$	相	七元环酮	$\nu_{C=O}$	相
2-羟基环庚三烯酚酮	1618	CCl_4	环庚酮	1706	CCl_4
	骨架振动 1613, 1548, 1480, 1425	熔融			
2-甲氧基环庚三烯酚酮	1625				
秋水仙碱	1615, 1590	研糊	四氢秋水仙碱类七元环酮	1710	
	1670 (ν_{CON})				
异丙基环庚三烯酚酮 (CHMe₂)	1613	熔融	苯并环庚酮	1683	CCl_4
	1547, 1471, 1429			1672	$CHCl_3$

1610 肩 1597		CCl_4
1647		
1587 强宽		KBr
1587 强宽 1570 肩		KBr
1607		CCl_4
1626 强 1587 中 1563 肩 1471		研糊
R_1	R_2	
$-\underset{\underset{CH_2}{\Vert}}{C}Me$	H 1637 1613 1540 1520	KBr
$-CHMe_2OCH_3$	1590 1555	KBr
$-CHMe_2OH$	1615 1585 1538 1520	$CHCl_3$
1661		
1728, X=F 1718, 1709 } X=Cl 1712, X=Br		
1693		研糊

含此基团的化合物在植物界甚多，故很早以前就广泛研究过，但直至 1945 年以后才提出非苯的芳香性结构式．分子中羟基具有酚的性质，能同三氯化铁产生深紫色．它在红外光谱上表现的特征峰有：(a) $\nu_{=CH}$ ~ 3000 厘米$^{-1}$，与芳香氢相同，易为羟基峰掩没．当形成负离子或与铜螯合后就能清晰的显露出来；(b) ν_{OH} 溶液中在～3100 厘米$^{-1}$处呈中等强度的宽峰，是与羰基螯合的缘故，这种螯合虽不及 β-双酮烯醇式螯合氢键强，但也是分子内较强的一种氢键．固相中形成双分子缔合，羟基峰移至 3200 厘米$^{-1}$．



双分子缔合式　　　　铜螯合物　　　　2-氨基环庚三烯酮

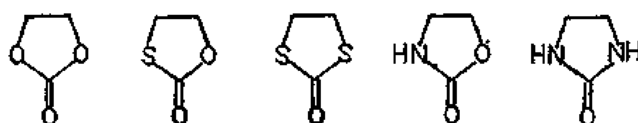
若是 2-氨基环庚三烯酮，3600—3300 厘米$^{-1}$区有二个峰，一个是游离 N—H，一个为弱氢键的 N—H 伸缩振动峰；(c) $\nu_{C=O}$ 位于 1622—1612 厘米$^{-1}$；多数低于 1615 厘米．比环庚三烯酮低约 30 厘米$^{-1}$，原因是同邻位羟基之间有氢键螯合．同铜螯合后，$\nu_{C=O}$ 移至 1595—1590 厘米$^{-1}$．邻位有羧基的酚酮 $\nu_{C=O}$ 1580—1570厘米$^{-1}$；(d) $\nu_{C=C}$ 位于 1573—1547 厘米$^{-1}$，强度超过羰基峰 [*Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 94(1961)]；(e) 其它特征峰是 1553，1475，1440 和 1255 厘米$^{-1}$ 的环振动峰．前面所述环庚三烯酮没有 1440 厘米$^{-1}$峰，而在 1582，1524，1475 和 1225 厘米$^{-1}$处有峰．表 12-37 列举了各种烯酮、酚酮和七元环酮羰基峰对照数据．



12-8 $X-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-X, X-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Y$ 或 $Y-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Y$ 类化合物

本节讨论羰基碳原子二边均连接电负性原子的羰基化合物．X 代表卤素，Y 代表卤素以外的电负性原子或基团．因此按其官能团可以分属于二种不同类型的羰基化合物，例如 $RO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$ $(X-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Y)$ 既可以为酰氯一类，也可以归于酯类，为了便于查阅，今将其专立一节．

这类化合物在同样大小的环中，由于羰基二边连的基团不同，$\nu_{C=O}$ 波数差异甚大，如下列 5 个化合物虽均是五元环的羰基，但波数相差约 200 厘米$^{-1}$．



$\nu_{C=O}^{CCl_4}$ ν_1 1822 厘米$^{-1}$　1757厘米$^{-1}$　1718厘米$^{-1}$　1724 厘米$^{-1}$　1661 厘米$^{-1}$

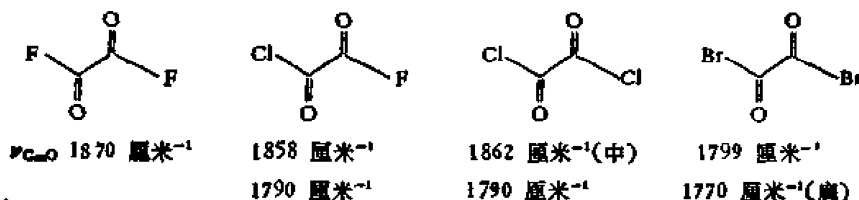
ν_2 1780 厘米$^{-1}$　—　1677 厘米$^{-1}$

下面分双酰卤、碳酸酯(包括硫代物)、卤代碳酸酯、氨基羧酸酯及脲素衍生物等几类讨论之.

12-8-1 双酰卤类 ($X-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$)

在开链化合物中 $\nu_{C=O}$ 的波数与X原子的电性有联系. 因为X—C键的刚度随X电负性强弱不同而变动. 氟的电负性比氯强,所以 $F-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-F$ $\nu_{C=O}$ 在 1928 厘米$^{-1}$(气),比 $Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$ (1828 厘米$^{-1}$,气)和 $Br-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Br$ (1826 厘米$^{-1}$, 气) 高达 100 厘米$^{-1}$之多. $F-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$ ($\nu_{C=O}$ 1886厘米$^{-1}$,气)介于二者之间.

联双酰卤类:



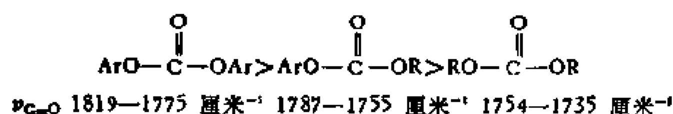
12-8-2 碳酸酯 ($RO\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR'$)、硫代及双硫代碳酸酯

(1) 碳酸酯

由于二个电负性原子同时作用于羰基碳上, 羰基波数势必高出一般的酯, 出现在1750—1735 厘米$^{-1}$区,峰的强度也超过普通酯.

当烷基上有卤素取代后,波数再度升高.例如三氯代碳酸酯 ($Cl_3C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCCl_3$, $\nu_{C=O}$ 1832 厘米$^{-1}$) 比普通脂肪碳酸脂 ($\nu_{C=O}$ 1750 厘米$^{-1}$)高 80 厘米$^{-1}$. 升高的原因是二侧的氯同羰基对峙,有强的场效应.

芳香碳酸酯与烯醇酯一样,羰基的波数较高,芳香碳酸酯与脂肪碳酸酯羰基伸缩振动峰波数大小顺序如下:



$\nu_{C=O}$ 1819—1775 厘米$^{-1}$ 1787—1755 厘米$^{-1}$ 1754—1735 厘米$^{-1}$

环状碳酸酯增加环张力的因素. 五元环碳酸酯由于羰基键角变小而升高频率, 大多在 1833—1809 厘米$^{-1}$区. 因费米共振出现二个峰, 在不同的溶剂和物态中, 高波数处峰变动较大, 低波数处峰变化较小.

环状碳水化合物的碳酸酯 $\nu_{C=O}$ 在 1845—1800 厘米$^{-1}$. 开链碳水化合物在 1765—1750 厘米$^{-1}$.

表 12-36 各类碳酸酯羰基及醚键峰位置(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{C=O}$	ν_{C-O-C}	相
$ROC(=O)OR$	1754—1735	1250—1230	
$CH_3OC(=O)OCH_3$	1754	1282	纯液
$C_2H_5O-C(=O)-OC_2H_5$	1748	1260	CCl_4
$C_4H_9OC(=O)-OC_4H_9$	1746		CCl_4
$(H_3C)_3C-O-C(=O)-O-C(CH_3)_3$	1739		CCl_4
$Cl_3C-O-C(=O)-O-CCl_3$	1832		CCl_4
$C_6H_5OC(=O)-OCH_3$	1755		CCl_4
$C_6H_5OC(=O)-OC_2H_5$	1757		CCl_4
$C_6H_5O-C(=O)-OC_6H_5$	1786		CCl_4
$C_2H_5O-C(=O)-O-O-C(=O)-OC_2H_5$	1818 和 1799		CCl_4
	1870 ν_1 1822 ν_2 1780	1165 和 1075	气态 纯液
	ν_1 1808 ν_2 1779	1111	氯仿
Cl, Cl	1852	1183	纯液
Me	1792		纯液
鹰爪甲素碳酸酯	1770(强)	1266,1031 (中强)	KBr
OH	1770(强)	1205,1053 (中强宽)	

除了羰基特征峰外，还有C—O单键伸缩振动特征峰，虽在指纹区，因显得十分强而宽胖比较易识别．开链化合物 ν_{C-O-C} 与酯相同，在1260—1230厘米$^{-1}$．有张力的环状化合物有的移向高波数是不足为怪的．如鹰爪甲素碳酸酯和乙素碳酸酯同开链化合物相同．今将各种碳酸酯列于表12—38．

（2）硫代碳酸酯

硫原子替代醚氧，基于硫的共轭效应（+C）大于诱导效应（—I），故其孤电子对与羰基共轭趋势加大，$\nu_{C=O}$ 通常在低波数方向移．双硫代碳酸酯 $\nu_{C=O}$ 比单硫代的更低．脂肪基的化合物 $\nu_{C=O}$ 波数最低．芳香基的 $\nu_{C=O}$ 升高不少．脂肪-芳香混合酯居中．

RS—C(=O)—OAr	ArS—C(=O)—OR′	RS—C(=O)—OR
$\nu_{C=O}$ 1739—1730 厘米$^{-1}$	1731—1714 厘米$^{-1}$	1710—1702 厘米$^{-1}$
ArSC(=O)—SAr	ArSC(=O)—SR	RSC(=O)—SR
$\nu_{C=O}$ 1718—1714 厘米$^{-1}$	~1649 厘米$^{-1}$	1655—1640 厘米$^{-1}$

12-8-3 卤代甲酸酯类（X—C(=O)—Y）

羰基碳上连二个极性大的基团，一个为卤素(X)，另一个为 RNH—，R_2N—，RS—，RO—(Y)等．该类化合物的 $\nu_{C=O}$ 比饱和酮的羰基波数高．Y电负性越强，向高波数移动越多．

兹将卤代甲酸酯、卤代甲酸硫醇酯、卤代甲酰胺和卤代硫甲酰胺等的主要吸收峰数据列于表12—39．

在氯仿溶液中测的波数同所有羰基化合物一样，$\nu_{C=O}$ 略低于非极性溶剂中所测者．

12-8-4 氨基甲酸酯类（RO—C(=O)—N<）

此类化合物为酰胺和酯二种官能团结合在一起的化合物，因此具有酰胺和酯二重性．

（1）ν_{NH} 大多在3335厘米$^{-1}$，此峰有别于酯类．

（2）$\nu_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C}$ 的强吸收峰在1250—1000厘米$^{-1}$，酰胺化合物无此峰．

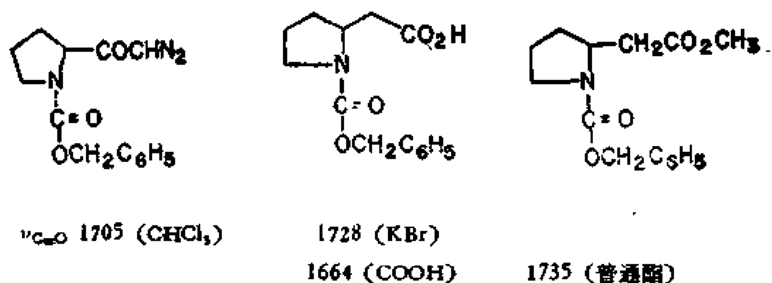
（3）δ_{NH} 伯胺类在1615厘米$^{-1}$；仲胺类在1540厘米$^{-1}$．

（4）$\nu_{C=O}$ 在1738—1680厘米$^{-1}$．介于酯和酰胺之间．脂肪类的羰基波数高于一般酮类化合物，峰显得强而宽大．固相的数据低于溶液的；极性溶剂中低于非极性溶剂．如仲类 ROC(=O)—NHR′ 在四氯化碳中的 $\nu_{C=O}$ 在1738—1730厘米$^{-1}$，比氯仿中高15厘米$^{-1}$．即令是同一类化合物，如下列三个化合物，$\nu_{C=O}$ 波数变动也是很大的［*Helv. Chim. Acta* **59**,

表 12-39 各类卤代甲酸酯羰基峰位置(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{C=O}$	ν_{C-O-C}	说　明
(1) 卤代甲酸酯			
$Cl-C(=O)-OR$	1786—1770	1250—1110	氯的电负性比氧大,所以 $\nu_{C=O}$ 波数比碳酸酯高 35 厘米$^{-1}$
$Cl-C(=O)-OCH_2CHXR$	同上		β-卤素取代对羰基无影响
$Cl-C(=O)-OCCl_3$	1806		α-多卤代后场效应使 $\nu_{C=O}$ 升高
$Cl-C(=O)-OCHXR$	>1780—1775		α-单卤代对 $\nu_{C=O}$ 稍有影响
$Cl-C(=O)-O-CH=CH_2$	1799		同乙烯酯一样 $\nu_{C=O}$ 升高
$Cl-C(=O)-O-Ar$	1784		同上
$Cl-C(=O)-OCH_2Ar$	1786		研糊相
(2) 卤代甲酸硫醇酯			
$Cl-C(=O)-SR$	1772—1766		硫原子的 +C>−I,以及质量效应,所以 $\nu_{C=O}$ 低于卤代甲酸酯
$Cl-C(=O)-SAr$	1775—1769		
(3) 卤代甲酰胺			
$Cl-C(=O)-NR_2$	1745—1724		
$Cl-C(=O)-NMe_2$	1739(强宽) 1744		纯液体 CCl_4 溶液
$Cl-C(=O)-NAr_2$	1724		
Cl—C=O 连于吩噻嗪 N 上(N、S 桥连两苯环)	1724		
(4) 卤代硫甲酰胺			
$Cl-C(=S)-NR_2$	~1515		羰基氧原子被质量较大的硫原子取代后,根据质量效应,$\nu_{C=S}$ 波数低于 $\nu_{C=O}$,薄膜相
$Cl-C(=S)-NMe_2$	1515(强宽) 1724(小峰)		

6(1976)].



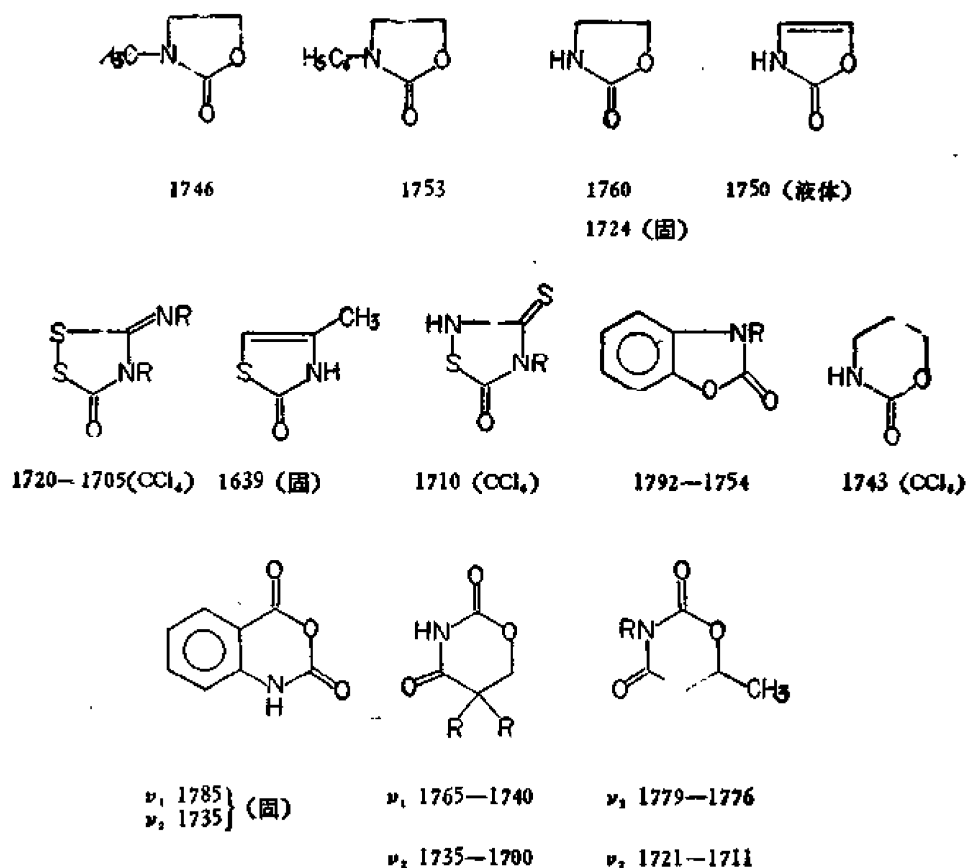
$\nu_{C=O}$ 1705 ($CHCl_3$)　　1728 (KBr)　　1664 (COOH)　　1735 (普通酯)

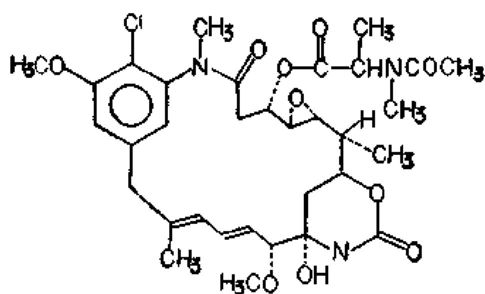
今将伯、仲和叔化合物在氯仿中的 $\nu_{C=O}$ 波数范围列于表 12-40。在同类化合物中，芳香基取代的 $\nu_{C=O}$ 波数多半比脂肪取代基的高。

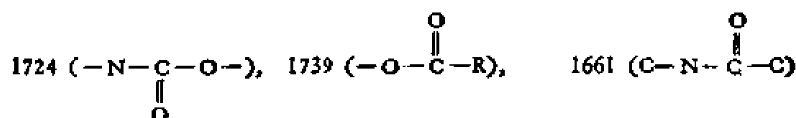
表 12-40　各类氨基甲酸酯羰基峰位置 ($CHCl_3$，厘米$^{-1}$)

(1) 伯胺基甲酸酯	(2) 仲胺基甲酸酯		(3) 叔胺基甲酸酯
$RO-C(=O)-NH_2$ $\nu_{C=O}$ 1735—1722	$ROC(=O)-NHR$ 1722—1705	$ROC(=O)-NHAr$ 1739—1719	$ROC(=O)-NR_2$ 1691—1680
例如 $CH_3OC(=O)NH_2$ 1733	$C_2H_5OC(=O)-NHC_2H_5$ 1720	$CH_3OC(=O)-NH-C_6H_5$ 1748 (CCl_4)	$C_2H_5O-C(=O)-NMe_2$ 1684
$C_2H_5O-C(=O)-NH_2$ 1725	$C_2H_5OC(=O)-NHCH=CH_2$ 1716	$C_2H_5OC(=O)-NHC_6H_5$ 1742 (CCl_4)	$C_2H_5O-C(=O)-N(C_6H_5)_2$ 1719
$C_6H_5CH_2O-C(=O)-NH_2$ 1724	$C_2H_5OC(=O)-NHNH_2$ 1732	$C_2H_5O-C(=O)-NH-C_6H_4-NO_2$ 1736	1688
	$C_2H_5O-C(=O)-NHNO_2$ 1793	$C_2H_5O-C(=O)-NH-C_6H_4-N(CH_3)_2$ 1719	1690 (KBr) ν_{C-O-C} 1060, 1045, 1035
	$C_2H_5O-C(=O)-NHCOCH_3$ 1754, 1704 ($CHCl_3$)	$RS-C(=O)-NHAr$ 1699—1660	$CH_3S-C(=O)-NMe_2$ 1662
	$RS-C(=O)-NHR'$ 1695—1690		

(4) 环状氨基羧酸酯类







12-8-5 尿素衍生物

(1) 开链尿素

单取代尿素分子中有-NH_2,NHR及>C=O基,因此这类化合物的特点是在1650—1500厘米$^{-1}$区出现三个强吸收峰。一个是$\nu_{C=O}$;二个分别为δ_{NH_2}和δ_{NH}。通过氘化技术观察峰的移动情况,发现中间一个峰(~1605厘米$^{-1}$)基本不动,表明它与氢无任何关系,从而确定其为羰基伸缩振动峰,比酰胺峰波数低得多。但有时三个峰归并为一个宽大

而强的吸收峰，此时必须氘化使 δ_{NH_2} 和 δ_{NH} 峰移位，方能将羰基峰认出。表 12-41 中有各种取代的尿素特征峰位置。痛痉宁的光谱（图 12-16）显示了尿素的特征峰形（$\nu_{C=O}$，δ_{NH} 及 ν_{CN}）。

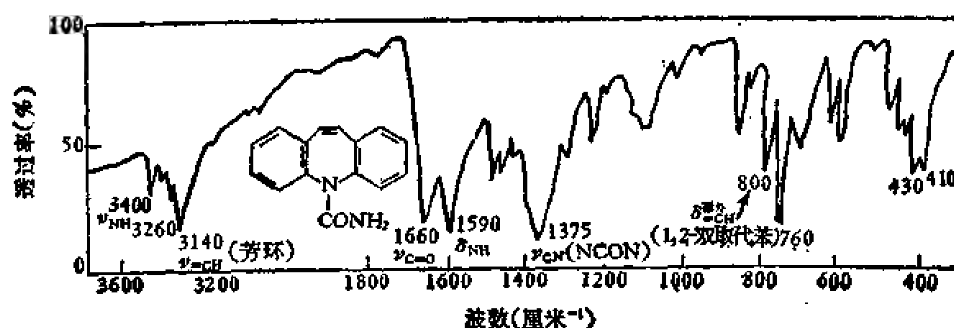
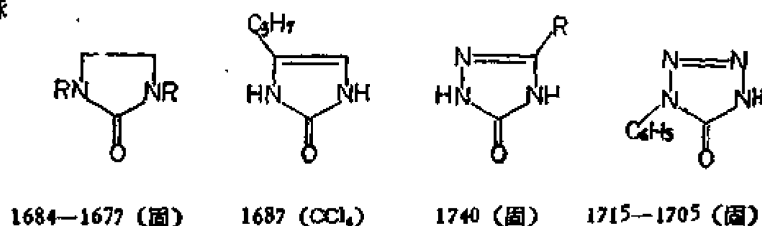


图 12-16 痛痉宁 (carbamazepinum)

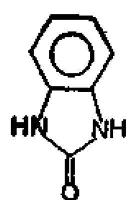
表 12-41 各种尿素特征峰位置(厘米⁻¹)

	ν_{NH}	$\nu_{C=O}$	δ_{NH}	δ_{C-N}	相
(1) 尿素					
$H_2NC(=O)NH_2$	3500—3000	1630 (固),1686		~1300	
(2) 单烷基取代尿					
$RHN—C(=O)—NH_2$		1605	ν_1 1666—1653		
$CH_3OCH_2NHC(=O)—NH_2$		1672	ν_2 1575—1550		KBr
$R_2N—C(=O)—NH_2$		1610	同上		
(3) 双烷基尿			1656		
$RNH—C(=O)—NHR$		~1620			
$CH_3OCH_2NHC(=O)—NHCH_2OCH_3$		1640	~1580		KBr
$CH_3NHC(=O)—NHCH_3$		1695			CCl_4
$ArNHC(=O)NHAr$		1640—1632(宽强)			固体
$Me_2NC(=O)NMe_2$		1640			CCl_4

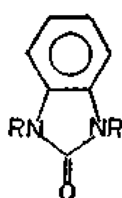
(2) 环脲



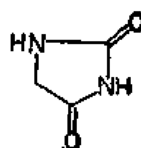
1684—1677 (固)　1687 (CCl_4)　1740 (固)　1715—1705 (固)



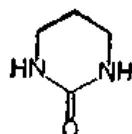
1722 ($CHCl_3$)



1722 (CCl_4)

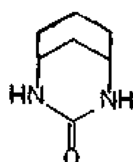


{1776, 1697} (研糊)

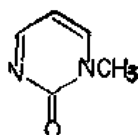


1692 (固)

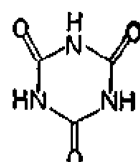
1718 (CCl_4)



{1712, 1655} (CCl_4)

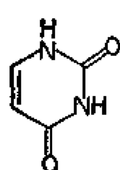


1670 (固)



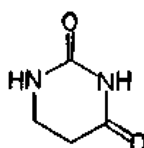
ν_s 1800 (固)

ν_{as} 1710或 1754—1694 (5 个峰)

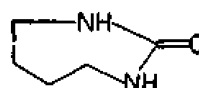


1768—1653

(五个峰)

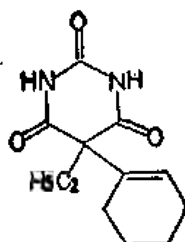


{1767, 1695} (研糊)



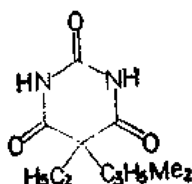
1650 (固)

1689 (CCl_4)



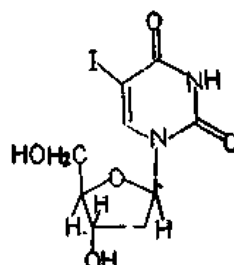
1730, 1700 (KBr)

3420, 3210 (ν_{NH})



1764, 1728, 1702 (KBr)

3230, 3150 (ν_{NH})

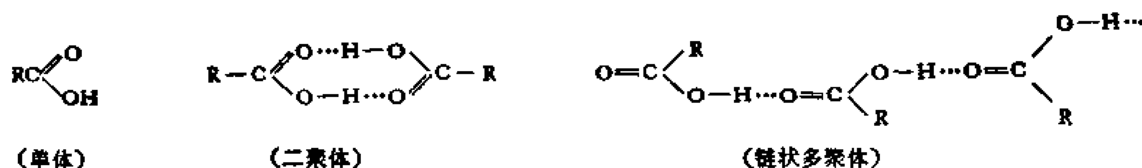


1700, 1675 (KBr)

3400 (ν_{NH})

12-9 羧　　酸

羧酸化合物在高于 150℃ 的气态和极稀的非极性溶剂中以单体为主．纯液体或固相中都以环状二聚体存在，有少量链状的多聚体，几无单体．早年曾在烷烃溶剂中以冰点测定法和 X 射线晶体衍射法证实．但也有例外，如气态的甲酸为二聚体；在固相中是多聚体．长链脂肪酸也是多聚体．较低温度（<150℃）的气体或稀非极性溶剂中既有单体，又有



二聚体，图谱比较复杂。因为单就羟基吸收峰而言，由于二聚体的氢键比多聚体强，就会出现二种以上的吸收峰。为此羧酸的红外光谱大多采用固相、液态或浓溶液测试，可以避免上述复杂的情况，获得比较单纯的二聚体数据。

羧酸的主要特征峰分述于下：

1. 羟基伸缩振动峰（ν_{OH}）

羧酸分子中的羟基因测量时样品物态不同，在光谱中有二种吸收峰：一种是单体游离羟基；另一种是羧酸聚合体中的缔合羟基，它们的位置及图像有显著不同。

游离羟基：在极稀的非极性溶剂中或高温的气体，羧酸以单体存在，羟基是游离的，ν_{OH} 3560—3500 厘米$^{-1}$，波数低于醇和酚的游离羟基峰。在一系列脂肪酸、芳香酸和 β，γ-不饱和酸中 ν_{OH} 与 p*K*a 之间有线性关系 [*J. Chem. Soc.* 106 (1961)]. 羧酸的 p*K*a 与羰基碳上取代基的性质有关，凡是吸电子取代基增强酸度，推电子取代基降低离解度。取代基离官能团远，影响减小，具体例子列在表 12-42。

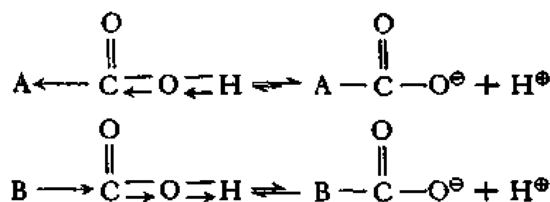


表 12-42 羧酸的游离羟基峰位置与 p*K*a 的关系

	p*K*a	ν_{OH}（厘米$^{-1}$）
(1) CH_3CH_2COOH	4.88	3538
(2) $ClCH_2CH_2COOH$	4.10	3534
(3) $CH_3-CH(Cl)-COOH$	2.80	3530
(4) F_3CCOOH	<0.08	3504
(5) $H_3C-C_6H_4-COOH$	4.35	3541
(6) $O_2N-C_6H_4-COOH$	3.40	3528

缔合羟基：聚合体中的羟基是氢键缔合式，伸缩振动峰在 3000—2500 厘米$^{-1}$之间，是一个宽矮的峰，宽度达 200 厘米$^{-1}$以上，主峰在 3000 厘米$^{-1}$附近，右边山坡上有一系列小峰，其中有一个稍强的峰在 2650 厘米$^{-1}$附近。小峰的来源以前用不同距离的氢键解释。现在认为是许多低频区峰的合频或综合峰。同缔合羟基的基频发生费米共振，从而强度

得到加强．例如羧酸的 ν_{C-O}（1300 厘米$^{-1}$）和 δ_{OH}（1420 厘米$^{-1}$）的合频即是 2720 厘米$^{-1}$的边峰．当羧基用重氢置换为 COOD 后，δ_{OD} 波数降低，2700 厘米$^{-1}$峰也相应的移

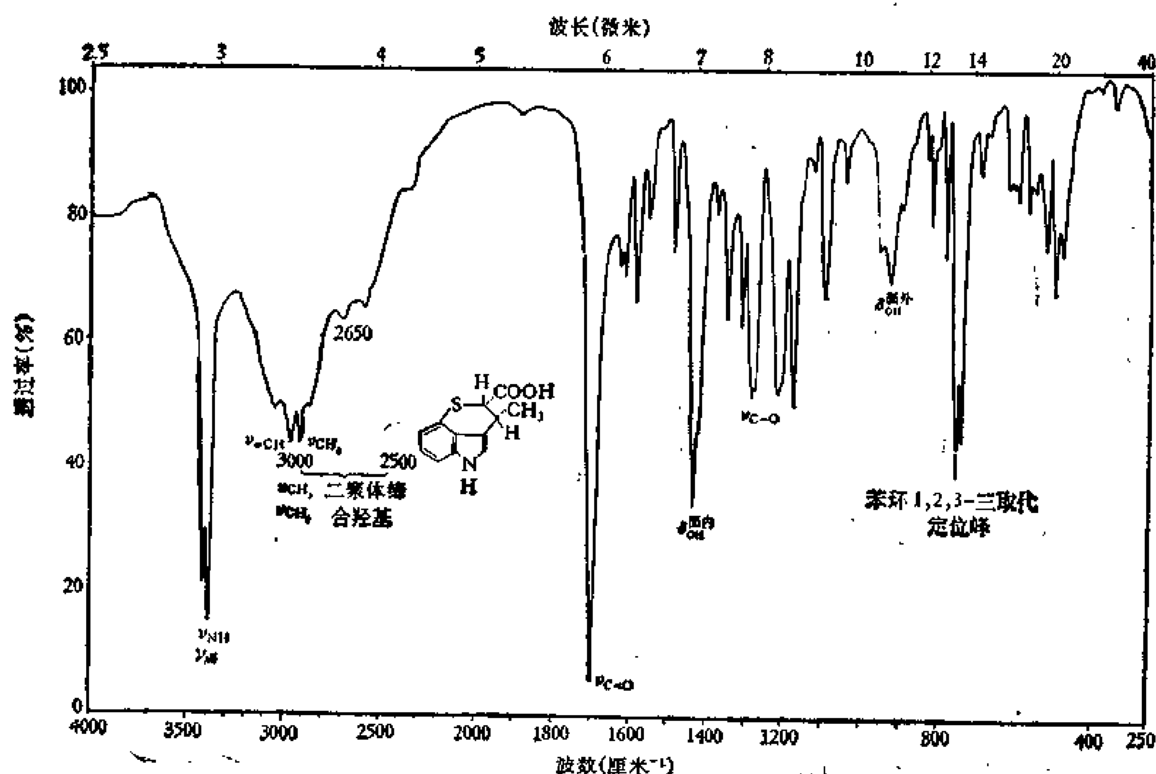


图 12-17 创新霉素，KBr 片

到 2100 厘米$^{-1}$．除铵盐以外，很少有其它化合物在此低频区有许多小峰组成的宽带（参看醇酚一章），故此区峰对羧酸具有很强的特征，可用于鉴别羧酸二聚体，参看治疗泌尿系感染药创新霉素的光谱（图 12-17）．

2．羰基伸缩振动峰（$\nu_{C=O}$）

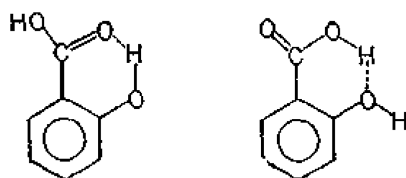
羧酸的羰基受羟基的强吸电子诱导效应（—I），振动频率按理应比相应的醛酮化合物高，但实测的数据与醛酮相近，这是因为大多数羧酸是以八元环二聚体存在的．羰基与羟基之间有极强的螯合氢键，使 $\nu_{C=O}$ 频率降低．其位置与相和结构十分密切．

$\nu_{C=O}$ 与相的关系：固态或液态中羧酸二聚体相当稳定．溶液或低温气体样品既有单体，又有二聚体．温度不同单体和二聚体的比例不同．溶剂极性大小和浓度也使二者比例发生变化．只有高于 150℃ 的气态和极稀的非极性溶剂中才以单体为主．无论是脂肪酸还是芳香酸，单体的羰基吸收峰比二聚体的高出 45 厘米$^{-1}$；氯仿溶液波数降低．同一羧酸晶体固相和熔化后的固相 $\nu_{C=O}$ 峰位置不同，后者晶体之间的氢键被破坏，因此向高波数移动约 30 厘米$^{-1}$．羧酸与溴化钾压片，有可能发生分子间的作用而改变 $\nu_{C=O}$ 峰位置．

羧酸的羰基峰强度通常比相应的酮强二倍．曾有人测量过羧酸的吸光度 [*J. Chem. Soc.*, 106 (1961)]，也有用溴化钾片测二聚体羰基峰强度的 [*Spectrochim. Acta*, 18, 1537 (1962)]．

由于羧酸无论在何相中很难得到纯的单体，单体和二聚体的比例又不恒定，因此想测定其吸收强度的绝对值是比较困难的。

$\nu_{C=O}$与分子结构的关系：α-碳上有卤素或其它吸电子基取代后，$\nu_{C=O}$波数升高。与双键或芳环共轭后，波数降低。还有氢键螯合作用，不能单纯用分子内或分子间氢键理解，因为羧基官能团中（$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—OH）既有接受质子的羰基，又有供出质子的羟基，氢键螯合的对象不同，对 $\nu_{C=O}$ 起相反的作用。以水杨酸为例，当邻位羟基同羰基氧螯合（A），羰基键变长，伸缩振动能降低，$\nu_{C=O}$ 波数下降 25 厘米$^{-1}$。若与羧基中的羟基氢形成螯合氢键（B），



(A)　　　　(B)

反而增强羧基中羟基氧原子的吸电子能力，使 $\nu_{C=O}$ 波数升高约 30 厘米$^{-1}$。这是某些单羧酸出现二个羰基吸收峰的原因。表 12-43 中列有诸结构因素和羰基峰移动的幅度，幅度只表示范围，不能看作绝对值。

表 12-43　影响羧酸 $\nu_{C=O}$ 峰的结构因素及移动幅度 ($\Delta\nu$)[1]（厘米$^{-1}$）

影响因素	α-卤素	α-OR α-OAr α—C(=O)—	共轭		螯合	
			α,β-不饱和基	芳香环	HO(R)C=O…H—	O=C(R)OH…X—
$\Delta\nu$	10—20 (Cl, Br) 50 (F)	30—70	−10	−20	−25	30
实例	$ClCH_2COOH$ 1737	CH_3OCH_2COOH 1791	$CH_2{=}CHCOOH$ 1706 $C_4H_9-C(CH_3)_2-COOH$ 1693		水杨酸（A）式 1698	水杨酸（B）式 1750

酸最简便可靠的方法。

或将检测样品配成氯仿溶液，测定 $\nu_{C=O}$ 峰后，往吸收池中滴加1—2滴干燥的三乙胺，若是羧酸就会同三乙胺形成铵盐，出现上述羧酸负离子的二个特征峰。

3. 羟基面内弯曲振动峰（δ_{OH}）

该峰位置比较固定（1440—1375 厘米$^{-1}$区），分子中其它部位的基团对它几乎没有影响。如 α-碳上官能团不同的羧酸，$HC\equiv CCOOH$ 或 Cl_3CCOOH 等的 δ_{OH} 峰都在此区。

4. 羟基面外弯曲振动峰（γ_{OH}）

950—890 厘米$^{-1}$。氘化后的峰移至 675±15 厘米$^{-1}$。因为它是二聚体中有氢键的羟基振动峰，因此是中等强度宽峰。在极稀的非极性溶剂中，由于羧酸是单体，该峰消失。

5. 羧基 C—O 单键伸缩振动峰（$\nu_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-}$）

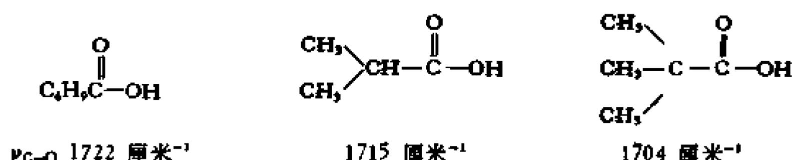
1350—1180 厘米$^{-1}$区。范围比较宽，因为不同的羧酸，该峰位置变动较大。例如长链脂肪酸在 1350 厘米$^{-1}$附近，芳香酸和不饱和酸居于 1280 厘米$^{-1}$之左。取代的短链脂肪酸和 α-位有电负性基团的羧酸在低频一边～1240 厘米$^{-1}$。该峰在 1600—900 厘米$^{-1}$指纹区内是吸收强度比较突出的一个峰，因此容易识别。它同上述第三个特征峰（δ_{OH}）比较靠近，可以用氘化技术将羧酸氢氘化后区分之。δ_{OD} 峰往低波数移，$\nu_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-}$ 峰保持不动。或是将羧酸酯化，δ_{OH} 峰消失，而 $\delta_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-}$ 峰仍在原位不变。

下面按不同结构的羧酸分类讨论之：

12-9-1 饱和脂肪酸

(1) 3560—3500 厘米$^{-1}$为单体脂肪酸 ν_{OH} 峰；3000—2500 厘米$^{-1}$是二聚体的 ν_{OH} 吸收峰。根据检测时相的不同，各种酸的 ν_{OH} 波数有很大波动，如 CH_3COOH，$ClCH_2\cdot COOH$，$Cl_2CHCOOH$，和 Cl_3CCOOH。气态测的游离羟基波数基本一致。在极性小的异丙基苯中彼此差值小，$\Delta\nu$～95 厘米$^{-1}$。在极性大的丙酮中，$\Delta\nu$ 竟达 266 厘米$^{-1}$。

(2) 1725—1700 厘米$^{-1}$强吸收峰为二聚体的 $\nu_{C=O}$ 峰。溶液中降低约 15 厘米$^{-1}$。RCOOH 的 $\nu_{C=O}$ 位置与R基性质有关，推出电子能力大的，$\nu_{C=O}$ 波数低。推电子能力大小是：$H<CH_3<CH_2CH_3<CHMe_2<CMe_3$，可见直链脂肪酸的 $\nu_{C=O}$ 波数大于支链酸，例如：



$\nu_{C=O}$ 1722 厘米$^{-1}$　　1715 厘米$^{-1}$　　1704 厘米$^{-1}$

(3) 1410 厘米$^{-1}$附近的峰为羧酸二聚体的羟基面内弯曲振动（δ_{OH}），强度可变，酯化或羧基氢氘化后（COOD）消失。

(4) 1425—1405 厘米$^{-1}$是羧酸 α-亚甲基的弯曲振动 [$\delta CH_2(COOH)$]。如将其氘化，峰即消失。如 α，β-四氘代丁二酸此区无峰。

α,β-不饱和酸和芳香酸也无此峰，因此该区峰结合 $\nu_{C=O}$ 位置对推定样品是饱和酸还是不饱和酸是有实际用处的。

该峰因受羰基的影响，比烷烃化合物的-CH_2 弯曲振动峰（～1472 厘米$^{-1}$）强。尤其是链少于14个碳的脂肪酸，该峰强度总是超过烷烃链中 δ_{CH_2} 峰，反之就是 α-碳分叉的酸。

(5) 1330—1180 厘米$^{-1}$区内一系列强度依次下降的尖峰系结晶性长链脂肪酸 $CH_3(CH_2)_nCOOH$ 在固相中的特征峰。其中～1298 厘米$^{-1}$处峰因与 ν_{C-O} 峰重叠，往往使高波数的一个峰为其肩峰。在直链羧酸的分子中亚甲基的数目与峰的数目有如下关系，



$$R—(CH_2)_n—COOH$$

n 为偶数，峰的数目$=\frac{n}{2}$。 例如月桂酸 $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ 有五个峰；硬脂酸 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$，有八个峰（图 12-18）。

n 为奇数，峰的数目$=\frac{n+1}{2}$。例如十七烷酸，$CH_3(CH_2)_{15}COOH$，有八个峰；十九烷酸，$CH_3(CH_2)_{17}COOH$，有九个峰。

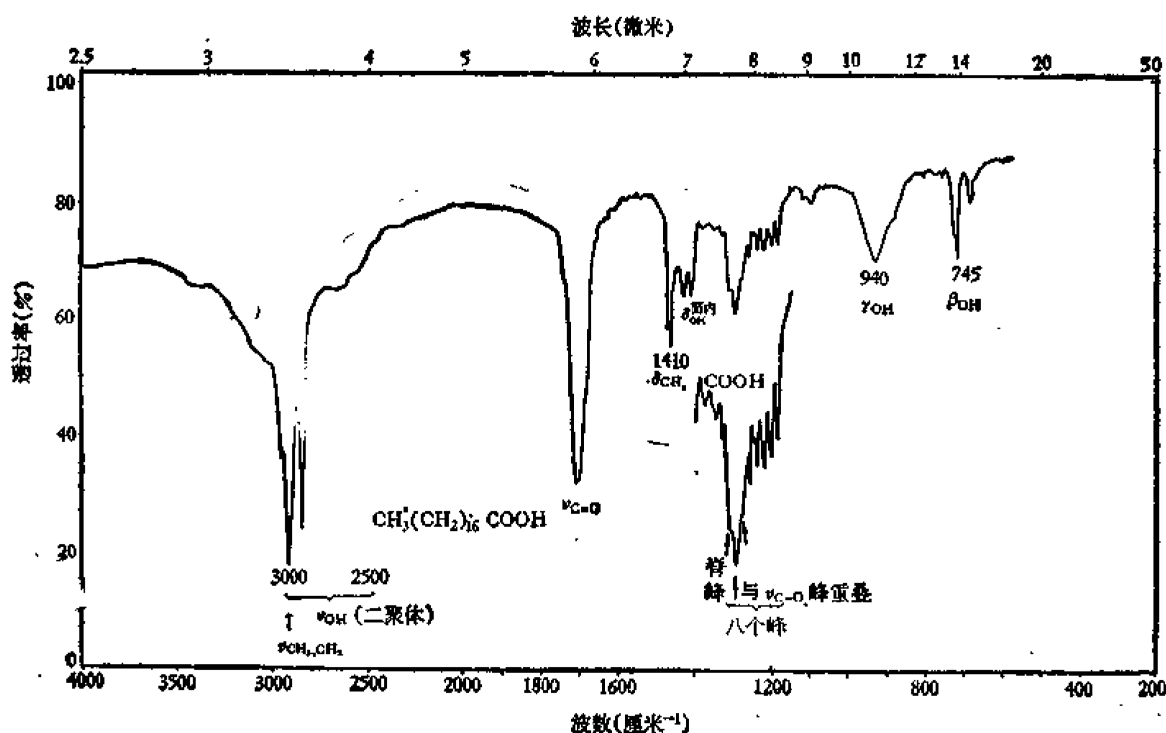


图 12-18 硬脂酸，KBr 片

欲从该区峰的数目推定链的长短，须从 2 ×峰数目和 2×峰数－1 这二种可能性中选择标准品或标准图核对之。

此区峰是由反式构象排列的 $(CH_2)_n$ 面内摇摆振动产生的。熔融后的样品由于 $(CH_2)_n$ 排列杂乱无章，就不再有此特征峰。链分叉、卤素取代或有双键的脂肪酸也不具上述群峰。长链脂肪酸酯和正烷烃按理也有这类峰，只是强度很弱。

(6) 1320—1210 厘米$^{-1}$区有 $\delta_{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H}$ 的双峰，分别在 1285±5 和 1235±5 厘米$^{-1}$，为

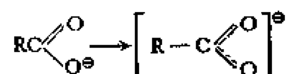
指纹区内最强的峰．奇数碳链的脂肪酸在 1160±10 厘米$^{-1}$．相应的酯无此吸收峰，此峰与第 (5) 区内峰重叠，使 1285±5 厘米$^{-1}$处峰强度加大．

(7) 950—890 厘米$^{-1}$区有羧酸二聚体的羟基面外弯曲振动峰 (β_{OH})．低级脂肪酸在 935 厘米$^{-1}$附近，长链脂肪酸在 940—925 厘米$^{-1}$，为中等强度不对称宽峰．

(8) 725 厘米$^{-1}$附近为十六个以上碳链脂肪酸的羟基面外摇摆振动峰，固相是双峰，液相为单峰．氘化后移到 690—660 厘米$^{-1}$．酯化后消失．以上诸峰参看图 12-18．

12-9-2 羧酸盐

羧酸盐在光谱中没有游离的羰基峰，代之以二个等价的 C═══键，有不对称(ν_{as})和对称 (ν_s) 二种伸缩振动吸收峰．羧酸多聚体前者比后者强 7.5 倍，但在拉曼光谱中相反．



$\nu COO^{\ominus}_{as}$ 1615—1540 厘米$^{-1}$，特强，位置比较固定．

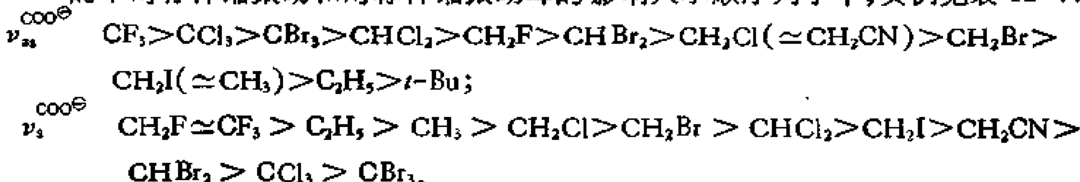
$\nu COO^{\ominus}_{s}$ 1420—1300 厘米$^{-1}$，稍弱，由于分子中其它骨架振动峰也在此区出现，故特征性没有 ν_{as} 峰强．

由于羧酸盐固相光谱彼此差别比酸本身明显，因此用羧酸盐鉴别异同更为可靠，亦可用于各类酸的混合物分析．

上述特征峰位置与羧基碳上所连基团的性质有关．

同饱和脂肪酸一样，羧基碳上的烷基分叉越大，ν_{as} 波数降得越多．

不同的活性取代基在羧基碳上，使 $\nu_{as}^{COO^{\ominus}}$ 波数升高．升高的幅度大于未离解的羧酸．例如 $Cl_3CCOONa$ 的 $\nu_{as}^{COO^{\ominus}}$ 1677 厘米$^{-1}$，比 $Me_3CCOONa$ 的 $\nu_{as}^{COO^{\ominus}}$ 高 126 厘米$^{-1}$．而未离解的羧酸 Cl_3CCOOH 仅比 Me_3CCOOH 高 60 厘米$^{-1}$．今将不同活性基团对 $COO^{\ominus}$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰的影响大小顺序列于下，实例见表 12-44．



$\nu_{as}^{COO^{\ominus}}$ $CF_3 > CCl_3 > CBr_3 > CHCl_2 > CH_2F > CHBr_2 > CH_2Cl(\simeq CH_2CN) > CH_2Br > CH_2I(\simeq CH_3) > C_2H_5 > t\text{-}Bu$；

$\nu_{s}^{COO^{\ominus}}$ $CH_2F \simeq CF_3 > C_2H_5 > CH_3 > CH_2Cl > CH_2Br > CHCl_2 > CH_2I > CH_2CN > CHBr_2 > CCl_3 > CBr_3$．

α-卤素取代的羧酸盐同 α-卤代酸一样，有旋转异构体对峙式和交叉式等，前者$COO^{\ominus}$波数高于后者．溶液中二者均能见到．固相只存在一种有利的构象，因此仅能见到一个峰．

不同金属形成的离子，$\nu_{as}^{COO^{\ominus}}$ 峰出入较大，以 F_3COOH 为例，钠盐至铅盐波数差达150 厘米$^{-1}$．$\nu_{s}^{COO^{\ominus}}$ 变化很小，只是强度变化甚大．CF_3 基盐类在 1250—1110 厘米$^{-1}$区，有 1—2 个极宽大的强峰．具体例子参看表 12-44．

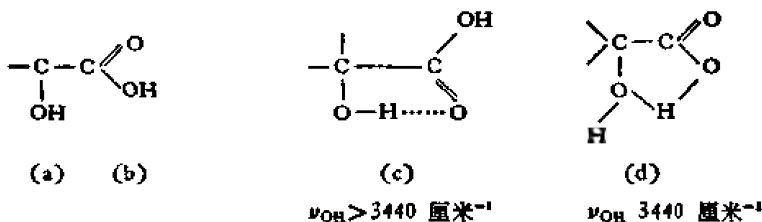
形成氢键，$\nu_{as}^{COO^{\ominus}}$ 下降较多，如 CF_3COONa 在 1689 厘米$^{-1}$，形成氢键后降至 1625 厘米$^{-1}$．

有取代基的苯甲酸盐 $\nu CO_2^{\ominus}$ 同取代基的 Hammett σ 值有关．$\nu_{as}^{COO^{\ominus}}$ 位置比较固定，$\nu_{s}^{COO^{\ominus}}$ 变动较大．

12-9-3 α-OH(OR) 羧酸

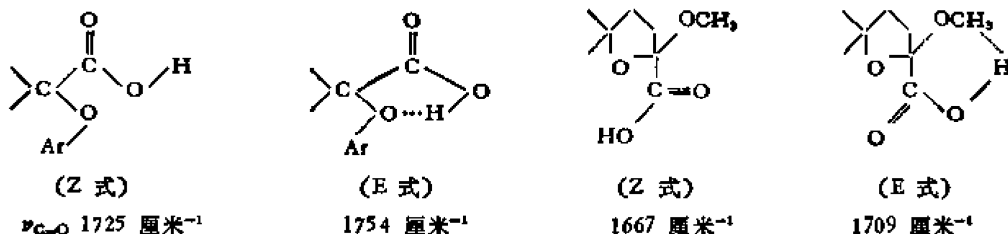
(1) ν_{OH} 既有分子内，又有分子间氢键，因此在稀溶液中出现四个羟基峰，相当于游

离醇羟基(a)、游离酸(b)、醇同羧酸羰基缔合(c)和羧酸的羟基同醇缔合(d)。但固相仅是一个强尖峰 (ν_{OH} 3570—3448 厘米$^{-1}$)。β-羟基或 α-OR 酸中的羟基移往低频 (ν_{OH} 3390—3250 厘米$^{-1}$)。



(2) $\nu_{C=O}$ 在 1730—1724 厘米$^{-1}$,比饱和脂肪酸二聚体的波数高。同上述羟基一样,有时因氢键不同,将会出现双峰。(d) 式的 $\nu_{C=O}$ 比 (c) 式高 30 厘米$^{-1}$以上。

α-位电负性基团 (OR, OAr 等)取代的羧酸,在反式 (E) 构象异构体中羧酸的羟基同α-电负性原子上孤电子对形成氢键,$\nu_{C=O}$ 波数比顺式 (Z) 的高出 30 厘米$^{-1}$。ν_{OH} 的波数反而降低,例如



α,β环氧羧酸如 C_6H_5—C(COOH)—CH_2 (环氧), 固相 (KBr) 羰基峰在 1725 厘米$^{-1}$, ν_{OH} 3420 和 3480 厘米$^{-1}$,并有二聚体的羟基峰 (2400—2900厘米$^{-1}$)。

12-9-4 α-卤代(或 CN) 羧酸

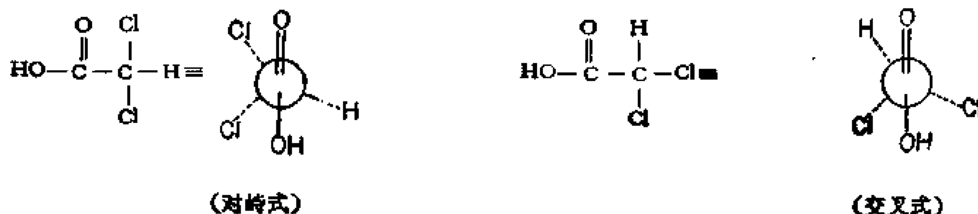
(1) ν_{OH}: α 或 β-单卤代酸,ν_{OH} 游离态在 3534—3530 厘米$^{-1}$。

(2) $\nu_{C=O}$: α-碳上有 X, CN 等取代基的羧酸,液态或固态 $\nu_{C=O}$ 在 1740—1705 厘米$^{-1}$。取代基电负性越强,$\nu_{C=O}$ 升高波数越多,如三氟乙酸 $\nu_{C=O}$ 1787 厘米$^{-1}$,而三氯乙酸仅 1754 厘米$^{-1}$ (CCl_4)。各种取代基吸电子能力大小如下:



$$F > Cl > Br > I > OCH_3 > OH > C_6H_5— > CH=CH_2$$

α-卤代羧酸羰基在固相中是单峰,液态中单卤代和双卤代酸有旋转异构现象,使 $\nu_{C=O}$ 有可能出现多个峰。二氯乙酸液态有二个羰基峰,因为无游离羟基峰,表明样品中无单体羧酸,二个羰基峰不可能归属于单体和二聚体,而是旋转异构体。在对峙式中卤素的诱导效应 (-I) 加上场效应,使 $\nu_{C=O}$ 波数升高 20 厘米$^{-1}$。但由于酸是极性分子,液态



样品中对峙式旋转异构体很少。

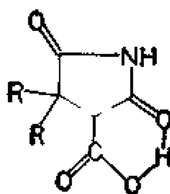
在溶液中则有单体/二聚体的平衡，故各种峰挤在一起使羧酸的羰基通常呈一宽大吸收峰。采用高分辨的仪器在四氯化碳中测定 FCH_2COOH，有五个羰基峰分别归属于单体和二聚体的不同旋转异构体。

12-9-5 α, β 和 γ-酮酸

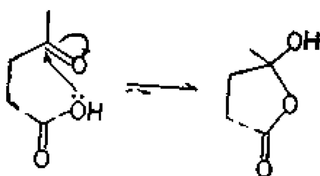
α-酮酸：可视作双酮类，$\nu_{C=O}$ 在～1745 厘米$^{-1}$，ν_{OH} 在 3448—2880 厘米$^{-1}$呈一宽峰。根据羧酸 C=O 同 OH 的排列，类似于 α-羟基羧酸可以有 (E) 和 (Z) 二种异构体。例如丙酮酸 (E) 式的羰基高于 (Z) 式 30 厘米$^{-1}$。



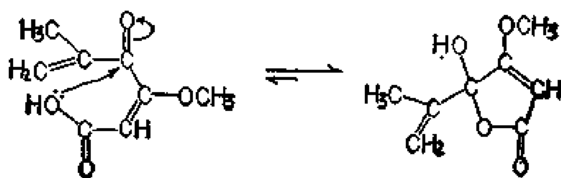
β-酮酸：羧酸的羟基易同 β 位上酮基构成氢键，使羧酸的 $\nu_{C=O}$ 升至 1754—1727 厘米$^{-1}$，例如



γ-酮酸：容易形成羟基内酯 (lactol)，在光谱中见不到羧酸特征峰，出现典型的羟基吸收峰 (ν_{OH} 3500 厘米$^{-1}$)和内酯的羰基峰 ($\nu_{C=O}$ 1800 厘米$^{-1}$) [*Bull. Chem Soc. Japan*, 34, 374 (1961)]。



又如青霉酸在研糊中的红外光谱，只能见到五元内酯的峰。



12-9-6 过氧酸 $(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-OH)$

过氧酸的羰基在 1760—1740 厘米$^{-1}$，大多在 1748 厘米$^{-1}$. 羟基伸缩振动峰在 3300—3250 厘米$^{-1}$,多数在 ~3280 厘米$^{-1}$. 较一般羧酸的二聚体羟基峰窄. 从 $\nu_{C=O}$ 和 ν_{OH} 的波数考虑可以认为有分子内弱的氢键,因而不存在二聚体. 故此类酸固相和液相中大多数无变化. 也有少数固相中羰基有所降低,在 1745—1720 厘米$^{-1}$呈双峰,相距~20 厘米$^{-1}$. 羟基弯曲振动峰(δ_{OH})在~1400 厘米$^{-1}$. 分子中过氧键(—O—O—)的伸缩振动在 875—855 厘米$^{-1}$为中到弱的吸收峰. 同其它过氧化合物一样,特征不强. 具体例子列入表 12-44.

不饱和脂肪酸分子中的双键容易自氧化成过氧酸，除羰基峰外，还在近红外区 6849 厘米$^{-1}$和 4831 厘米$^{-1}$处有它的特征峰.

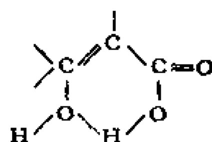
12-9-7 α,β-不饱和酸和炔酸

(1) ν_{OH} 3550 厘米$^{-1}$(单体).

(2) $\nu_{C=O}$ 1715—1690 厘米$^{-1}$. 由于羰基同双键共轭,波数低于饱和酸约 10 厘米$^{-1}$. 共轭双键延伸，$\nu_{C=O}$ 波数变动不大. 与饱和酸的主要区别是在 1640 厘米$^{-1}$附近有弱的 $\nu_{C=C}$ 峰. 若双键上有氢,则在 3000 厘米$^{-1}$以上有 $\nu_{=CH}$ 峰.

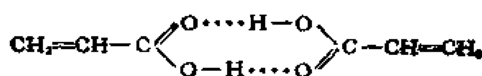
(3) $\gamma_{=CH}$ 多个共轭双键的酸或酯在 1000—965 厘米$^{-1}$有=CH 面外弯曲振动峰. 位置与共轭双键的立体构型有关. 反式/反式化合物 $\gamma_{=CH}$ 980厘米$^{-1}$,顺式/顺式 984 厘米$^{-1}$，反式/反式/反式升至 995 厘米$^{-1}$. 此种关系局限于脂肪酸，不要任意扩大到其它化合物.

β-OH-α,β-不饱和酸有分子内氢键,$\nu_{C=O}$ 波数升高,可能是形成羧酸羟基氢键之故.

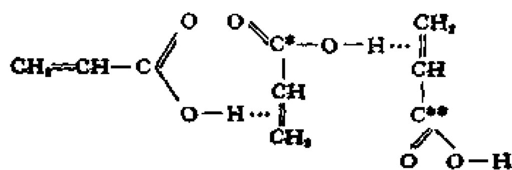


γ-OH(NH_2)取代的不饱和酸或 4 位羰基α,β-不饱和酸分子中的羧基能同 4 位官能团环合为内酯、内酰胺或 γ-羟基内酯,而使羧酸峰消失,分别出现内酯或内酰胺的羰基吸收峰.

丙烯酸纯液体红外光谱有三种 C=O 峰: 1740, 1724 和 1695 厘米$^{-1}$,分别来自二聚体和开链多聚体,即羧酸的羟基同另一分子双键的 π 电子云缔合[Ж. О. Х., 30, 657(1960)].



二聚体 $\nu_{C=O}$ 1695 厘米$^{-1}$



开链多聚体 $\nu_{C^*=O}$ 1724 厘米$^{-1}$

$\nu_{C^{**}=O}$ 1740 厘米$^{-1}$

表 12-44 各类羧酸的特征峰位置(厘米⁻¹) ($\Delta\nu = \nu^{单体}_{C=O} - \nu^{二聚体}_{C=O}$)

化合物	ν_{OH} 单体	ν_{OH} 二聚体	$\nu_{C=O}$ 单体	$\nu_{C=O}$ 二聚体	$\Delta\nu$
(1) 饱和酸					
CH_3COOH	3550	3000—2500	1785	1735	50 20° 气体
			1790(强)	1735(弱)	55 60° 气体温度高，单体增多
	3538	3000—2500（多个峰）	1769(弱)	1715(强)	54 CCl_4，单体和二聚体同时存在
$CH_3(CH_2)_nCOOH$	3538	3000—2500（多个峰）	1770	1725	45 CCl_4，非极性溶剂中单、二聚体均存在
				1740	$O\bigcirc O$，极性溶剂中只有一个 $\nu_{C=O}$ 峰
O_2NCH_2COOH			1799		KBr
(2) 羧酸盐	$\nu_{as}COO^{\ominus}$		$\nu_{s}COO^{\ominus}$		相
$(HOOCH_2C)_2-N-(CH_2)_2-N(CH_2COOH)_2$	1637（双钠盐）				
	1597（四钠盐）				
$HCOONa$	1587（宽，强）		1365（尖强）		
CH_3COONa	1583		1421（中）		
t-$BuCOONa$	1551		1413		
$F_3CCOONa$	1689（强）		1446（中）		KBr
$Cl_3CCOONa$	1677		1353		KBr
$Br_3CCOONa$	1659		1381		KBr
$(F_3CCOO)_3Tl$	1667（强）		1449（中）		
$F_3CCOOAg$	1626（强）		1448（弱）		
$F_3COO^- \cdot H\overset{+}{N}C_5H_5$	1667		—		
$(CH_3COO)_2Pb\phi_2 \cdot CH_3COOH$	1515（强）		1429（特强）		研糊
$CH_3\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-Pb\phi_3$	1540		1408		研糊
(3) α-OH(OR) 酸	$\nu^{1}_{C=O}$		$\nu^{2}_{C=O}$		相
$CH_3-CH(OH)-COOH$	1755		1715		CCl_4
	1724		--		纯液
$HOCH_2COOH$	1765		1720		CCl_4
$(Me)_2C(OH)-COOH$	1730				
$H_2N-C_6H_4-OCH_2COOH$	1748		1727		KBr

(4) α-卤代酸	ν_{OH}		$\nu_{C=O}$		相
	游离	缔合	单体	二聚体	
F_3CCOOH	3504	—	1820	—	气体
	3504		1810	1787	CCl_4
			—	1783	$CHCl_3$
Cl_3CCOOH			1789(弱)	1752(强)	CCl_4
				1742	$CHCl_3$
Br_3CCOOH			1772(弱)	1735	CCl_4

(5) 过氧酸	$\nu_{C=O}$		
	单体	二聚体	
$H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH$	1780（气体）	1739	纯液
$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH$	1760（同上）	1750	纯液
$CH_3(CH_2)_{14}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH$		1748	CCl_4
(降冰片基)$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH$		1775	纯液
(金刚烷基)$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH$		1775	纯液
$Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH$		1730	CCl_4
$O_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH$		ν_1 1738 ν_2 1715	研糊

(6) 不饱和酸	$\nu_{C=O}$
(5,5-二甲基二氢呋喃-2-基)—COOH	1698（宽强），1639（尖、中，C=C） KBr
(5,5-二甲基-2-氧代四氢呋喃-3-亚基)=C(OH)—COOH	1681 KBr

(6) 不饱和酸	$\nu_{C=O}$	
O, OH	1742, 1701; 1639 (C=C)	CH_2Cl_2
O, COOH 和 O, COOH	1709	$CHCl_3$
O, OH (反式)	1702; 980 ($\gamma_{=CH}$),	CCl_4
H, H, CH_3, O, H, OH (顺式), H	1691; 984 ($\gamma_{=CH}$)	CCl_4
$CH_3-C=C$, H, H, $C=C$, COOH, H H	1687	CCl_4
CH_3, H, $C=C$, H, $C=C$, COOH, H, H	1683;984 ($\gamma_{=CH}$)	CCl_4
$C_6H_5-C=C$, COOH, H H	1709,1650	CCl_4
C_6H_5, H, $C=C$, H, COOH	1699 ,1652	CCl_4
$CH\equiv C-COOH$	1698,2130 ($C\equiv C$), 1400 (δ_{OH})	CCl_4
$C_6H_5-C\equiv C-COOH$	1692, 2220 ($C\equiv C$)	CCl_4

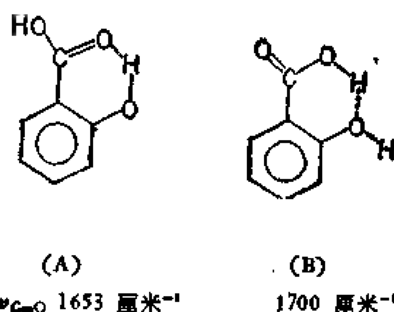
12-9-8 芳族酸

(1) ν_{OH} 单体的 ν_{OH} 同 $\nu_{C=O}$ 一样，与酸的 pKa 有直线关系，只是二者波数移动方向相反，强酸分子的 ν_{OH} 波数下降，$\nu_{C=O}$ 升高。如弱酸 $Me_2N-C_6H_4-COOH$ 的 ν_{OH} 在 3545 厘米$^{-1}$。强酸 F_3CCOOH 的 ν_{OH} 降为 3504厘米$^{-1}$。

(2) $\nu_{C=O}$ 二聚体的峰在 1700—1680 厘米$^{-1}$，单体的峰高得多，在 1758—1735 厘米$^{-1}$。苯甲酸类衍生物间、对位有取代基者在极稀的四氯化碳溶液中，单体羧酸羰基伸缩振动波数与 pKa 值有如下直线关系式：$\nu_{C=O} = 1785.5 - 10.5pKa$。对甲基苯甲酸及邻羟基、氨基苯甲酸例外。由于二聚体的 $\nu_{C=O}$ 波数比单体的小 45 厘米$^{-1}$，是一个定值，因

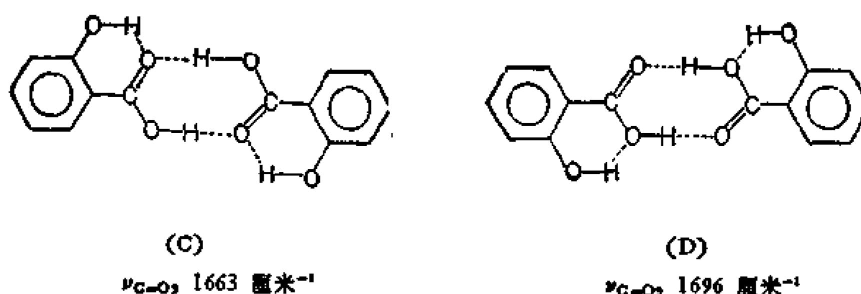
此按照上述式子同样可以推算出二聚体的羰基峰位置。当苯甲酸邻位有大基团时，立体因素起作用，不再符合上述关系式。

邻位羟基、甲氧基或氨基取代的芳香酸：单体有二种不同排列方式：(A) 式的 $\nu_{C=O}$ 比 (B) 式的 $\nu_{C=O}$ 波数低。如单体的水杨酸二个 $\nu_{C=O}$ 分别出现在 1653 和 1700 厘米$^{-1}$（第九改正日本药局方解说书，缩刷版，C-690，1976）。



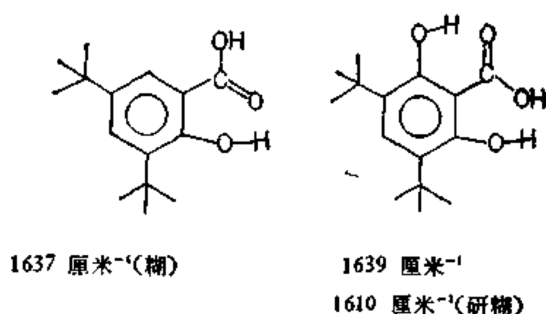
(A) $\nu_{C=O}$ 1653 厘米$^{-1}$　　(B) 1700 厘米$^{-1}$

低波数峰是主要的。二聚体也有二种：(C) 式和 (D) 式。(C) 式相当于 (A) 式，$\nu_{C=O}$ 下降；(D) 式同 (B) 式，$\nu_{C=O}$ 上升。



(C) $\nu_{C=O}$, 1663 厘米$^{-1}$　　(D) $\nu_{C=O}$, 1696 厘米$^{-1}$

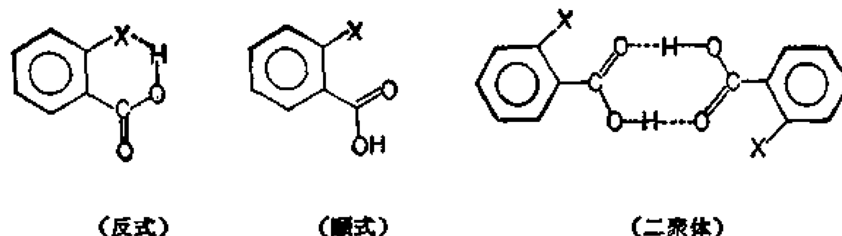
3 位或 6 位上有大取代基者，背障作用使羧酸和羟基的氧与氧之间的距离缩小，增加氢键的强度，使 $\nu_{C=O}$ 波数更低[*J. Chem. Soc.*, 661 (1961)]。



1637 厘米$^{-1}$（糊）　　1639 厘米$^{-1}$ 1610 厘米$^{-1}$（研糊）

此外还有二个邻位均是羟基的芳香酸，$\nu_{C=O}$ 波数也很低。

邻位卤素取代的芳香酸：在溶液中有二种旋转异构体，同样有二个羰基吸收峰。反式异构体中卤素同羟基形成氢键，$\nu_{C=O}$ 处低波数，也有人认为无氢键存在。顺式异构体中羰基氧原子同卤素同侧，场效应使 $\nu_{C=O}$ 升高，通过 X 射线晶体衍射确定顺式异构体为主。这与红外光谱相符，因为通常只见到一个有肩的强峰。同时还有可能存在羧酸二聚体。$\nu_{C=O}$ 数据见表 12-45。



（反式）　　　　（顺式）　　　　（二聚体）

邻位羰基取代苯甲酸：空间有利于形成五元内酯，因此光谱中往往见不到游离羧酸峰，而代之以五元内酯峰，如邻乙酰苯甲酸和邻甲酰苯甲酸。又如邻-羰基联苯甲酰有酮

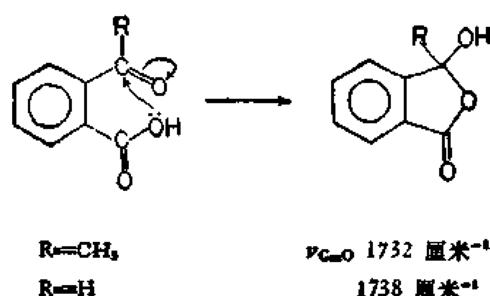
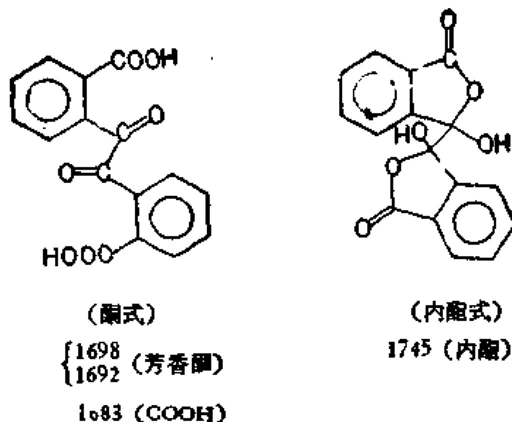


表 12-45　R-C₆H₄-COOH　羧基的 $\nu_{C=O}(CCl_4)$(厘米$^{-1}$)

R	$\nu_{C=O}$			
	邻　位	间　位	对　位	二聚体
$-NHMe$	1660（A 式） 1730（B 式）	1740	—	
$-OCH_3$	1706（A 式） 1751（B 式）	1741	1737	
CH_3	1742	1742	1740	
H		1744		
F	{1755（顺式）强 {1739（反式）	1748	1745	1708
Cl	{1756（顺式）强 {1736（反式）肩	1748	1745	1706
Br	{1757（顺式）强 {1738（反式）肩	1748	1746	1710
I	{1753 强 {1735	—	—	1709
$-NO_2$	1760	1752	1752	
$-OCOCH_3$	1747			

式和内酯式二种，它们的 $\nu_{C=O}$ 波数列于结构式下。此类化合物芳环上有羰基，因此 910—665 厘米$^{-1}$区芳环取代基定位峰反常。



（酮式）　　　　（内酯式）

$\begin{cases}1698\\1692\end{cases}$（芳香酮）　　1745（内酯）

1683（COOH）

今将不同取代基的芳族酸 $\nu_{C=O}$ 数据列入表 12-45。

12-9-9 二元羧酸和多元羧酸

（1）$\nu_{C=O}$ 在 1760—1680 厘米$^{-1}$区，大部分在 1695 厘米$^{-1}$附近。二个羧基离得比较近的二元羧酸除草酸外，均有二个极强的 $\nu_{C=O}$ 吸收峰，如丙二酸。当二个羧基之间碳链延长后，羧基之间的作用递减，反映在高波数峰强度逐渐减弱，直至消失。如琥珀酸高频峰很小，到己二酸就只出现一个正常的羧基峰。二个羧基之间的碳链分叉者，由于立体位阻的缘故，也只有一个峰。如 α，α-双甲基丙二酸。以上诸化合物羧酸峰数据列于表 12-46。

无水结晶性草酸有 α 和 β 二种，经 X 射线晶体衍射学的研究，发现前者为开链多聚体，后者是环状二聚体。从红外的 OH 和 OD 伸缩振动和弯曲振动频率上可以看到 α-型的氢键比较弱，但 α-草酸的 $\nu_{C=O}$ 波数却较 β-草酸的低，这种反常的原因是开链多聚体（α）羰基只有一种振动方式。而在环状二聚体中，二个羰基有对称和不对称二种振动方式。

（2）δ_{OH} 1410 厘米$^{-1}$附近，它是二聚体中氢键螯合的羟基振动峰，样品熔融后氢键破坏，该峰消失。同单元酸一样 $-CH_2COOH$ 基团中 CH_2 弯曲振动峰在 ～1420 厘米$^{-1}$附近。二者是用氘化技术确定的。如 $\begin{array}{l}CH_2COOD\\ |\\ CH_2COOD\end{array}$ 1420 厘米$^{-1}$有峰（δ_{CH_2COOH}），1410 厘米$^{-1}$（δ_{OH}）处无峰。而 $\begin{array}{l}CD_2COOH\\ |\\ CD_2COOH\end{array}$ 相反，无 1420 厘米$^{-1}$峰（δ_{CH_2COOH}）而有 1410 厘米$^{-1}$峰（δ_{OH}）。

不饱和双羧酸有顺、反异构体，前者 $\nu_{C=O}$ 波数较高，对比表 12-46 中反式丁烯二酸和顺式丁烯二酸。

12-9-10 硫代酸（$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow SH\end{matrix}$）

（1）未离解的硫代酸

$\nu_{C=O}$ 波数低于相应的 RCOOH，在 1725—1685 厘米$^{-1}$区。今对比于表 12-47，它同 $R-\overset{\overset{\large S}{\|}}{C}-SH$（dithio acids）不同，也有二聚化趋势。

表 12-46　二元酸羰基特征峰波数(厘米$^{-1}$)

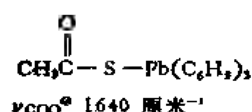
化合物	$\nu_{C=O}$ ν_1	$\nu_{C=O}$ ν_2	相
$HOOC-COOH$ (无水)	1710—1690 (强)	–	
$CH_2(COOH)_2$	1740 (强)	1710 (强)	
$(CH_3)_2C(COOH)_2$	–	1695 (强)	
$CH_2\cdot COOH$ / $CH_2\cdot COOH$	1780 (弱)	1700 (强)	
$(CH_2)_4(COOH)_2$	–	1700 (尖强)	
$HOOC-CH(CH_3)-CH(CH_3)-COOH$			
外消旋体	1733	1704	KBr
内消旋体		1709	
$HOOC-CH(Cl)-CH(Cl)-COOH$			
外消旋体	1754 (弱)	1724	研糊
内消旋		1712	同上
$HO-C(COOH)(CH_2COOH)_2$	1759 (强)	1712 (强)	KBr
$HOOC-C_6H_4-COOH$ (对位)		1690	同上
$C_6H_4(COOH)_2$ (邻位)		1695	同上
$(H)(HOOC)C=C(COOH)(H)$ (反式)		1680	
$(H)(HOOC)C=C(H)(COOH)$ (顺式)		1705	
$HOOC-C\equiv C-COOH$		1700	CS_2

（2）硫代酸盐

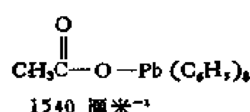
巯基形成离子后，$\nu_{C=O}$ 比相应的脂肪酸盐升高 100 厘米$^{-1}$。例如硫代乙酸-S-三苯基铅盐 ($\nu_{C=O}$ 1640 厘米$^{-1}$)比乙酸的同类盐高 100 厘米$^{-1}$。但钾盐指定的峰似有不同。

表 12-47　硫代酸与相应的脂肪酸羰基位置对比表（CCl_4）（厘米$^{-1}$）

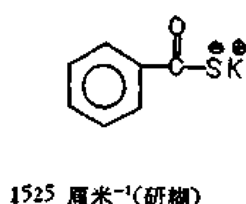
硫代酸	$\nu_{C=O}$	脂肪酸	$\nu_{C=O}$
$CH_3C(=O)-SH$	1712	$CH_3C(=O)-OH$	1769（弱），1715（强）
$Cl_3C-C(=O)-SH$	1726	$Cl_3C-C(=O)-OH$	1789（弱），1752（强）
$C_6H_5-C(=O)-SH$	1690	$C_6H_5-C(=O)-OH$	1730
$C_6H_5-CH_2C(=O)-SH$	1708	$C_6H_5-CH_2C(=O)-OH$	1712
1-萘基$-C(=O)-SH$	1685（KBr）	1-萘基$-COOH$	1678（KBr）



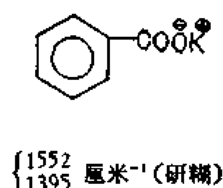
$\nu_{COO^{\ominus}}$ 1640 厘米$^{-1}$



1540 厘米$^{-1}$



1525 厘米$^{-1}$（研糊）



$\left\{\begin{matrix}1552\\1395\end{matrix}\right.$ 厘米$^{-1}$（研糊）

12-10 氨　基　酸

氨基酸是内盐，$H_3N^{\oplus}(CH_2)_nCOO^{\ominus}$，为二性离子（zwitter-ion）. 以丙氨酸为例，既有质子化氨基（$\overset{\oplus}{N}H_3$），又有解离羧基（$COO^{\ominus}$）的特征峰（图 12-19）. C—N 键的伸缩振动峰（1040—1000 厘米$^{-1}$）较弱，又处在指纹区，在鉴定上无价值.

氨基酸矿酸盐 $X^{\ominus}H_3N^{\oplus}(CH_2)_nCOOH$ 的光谱没有解离的羧酸离子峰（$\nu_{COO^{\ominus}}$）. 仍保留有 $\overset{\oplus}{N}H_3$ 的特征峰，并出现不离解的 COOH 峰.

另外氨基酸可以分 α-氨基酸和非 α-氨基酸二大类. 在红外光谱中的羰基吸收峰位置有明显的差别. 前者羰基受 α-碳上正离子的吸电子诱导效应，使羰基波数比非 α-氨基酸的高.

下面介绍氨基酸的六个特征峰:

$\nu_{as}NH_3^{\oplus}$ 3130—3030 厘米$^{-1}$为一强宽峰，是 $H_3\overset{\oplus}{N}(CH_2)_nCOO^{\ominus}$ 分子中伯铵的不对

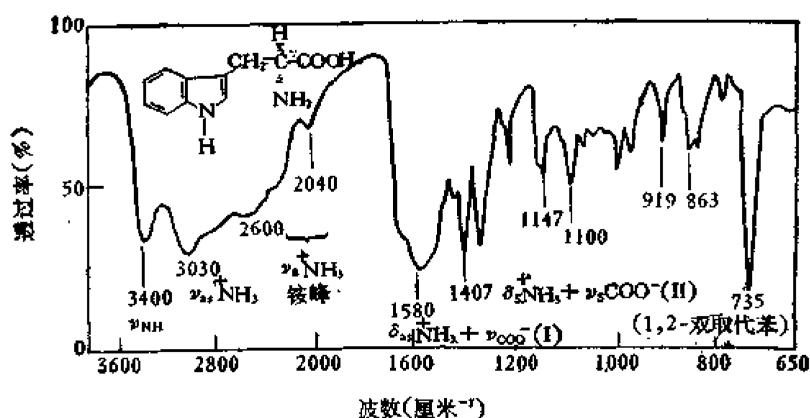


图 12-19 L-色氨酸,KBr 片

称伸缩振动峰. 氨基酸盐酸盐 $Cl^-H_3\overset{+}{N}(CH_2)_nCOOH$ 的 $\nu_{NH_3^{\oplus}}$ 吸收峰同此.

仲氨基酸 $RH_2\overset{\oplus}{N}(CH_2)_nCOO^{\ominus}$ 没有 $\overset{\oplus}{N}H_3$，而是 $\overset{\oplus}{N}H_2$，在 3000—2750 厘米$^{-1}$区有二个伸缩振动峰.

叔氨基酸，$R_2\overset{\oplus}{N}H(CH_2)_nCOO^{\ominus}$ 的 $\overset{\oplus}{N}H$ 振动峰进一步向低波数移，大多在 2700 厘米$^{-1}$附近. 带正电荷的氨基振动频率要比未质子化的氨基 (ν_{NH_2} 3500—3200 厘米$^{-1}$) 低 350 厘米$^{-1}$以上.

$\nu_sNH_3^{\oplus}$ $NH_3^{\oplus}$ 的对称伸缩振动峰在 2760—2530 厘米$^{-1}$区，为 1—2 个稍弱的特征峰. 仲氨和叔氨正离子 ($\nu_sNH_2^{\oplus}$ 和 $\nu_sNH^{\oplus}$) 的峰也在此区,峰的数目有时多于 2 个.

由上述可见氨基酸从 3130 厘米$^{-1}$至2000厘米$^{-1}$有很宽的一组峰,主峰在 3000 厘米$^{-1}$以上,低波数一边峰较弱，有倍频和综合峰. 主要源出于铵离子，故将其统称为"铵峰". 矿酸盐类保留此特征. 金属盐类消失.

δ_{as} $\overset{\oplus}{N}H_3$ 1660—1590 厘米$^{-1}$,来自 NH_3^+ 不对称弯曲振动,为中等强度吸收峰,有时是 $COO^{\ominus}$ 强峰的肩峰. 此峰称氨基酸峰 I.

$\delta_sNH_3^{\oplus}$ 1550—1485 厘米$^{-1}$为 $NH_3^{\oplus}$ 对称弯曲振动峰. 比 $COO^{\ominus}$ 特征峰弱，为氨基酸峰 II. 但有些化合物的氨基酸峰 II 反而比 $COO^{\ominus}$ 峰强,遇到此种情况,对 $COO^{\ominus}$ 特征峰比较难于指定. 可将氨基酸做成金属盐类，此时 NH_3^+ 特征峰消失，而 $COO^{\ominus}$ 吸收峰仍然保留,以此可以区别它们.

样品在 pH 较高的溶液中，氨基失去正电荷，呈游离氨基 (NH_2)，光谱中所有 $NH_3^{\oplus}$ 的特征峰全部消失. 在 3500—3300 厘米$^{-1}$区出现正常的氨基尖而中等强度的吸收峰.

$\nu_{as}COO^{\ominus}$ 所有游离氨基酸的负离子，$C\langle\rangle^{\ominus}$ 不对称伸缩振动峰在 1600—1560 厘米$^{-1}$区,为一最强的吸收峰. 氨基酸的金属盐类与此相同.

α-氨基酸的 $COO^{\ominus}$ 峰在 1600 厘米$^{-1}$附近. β,γ 等氨基酸的 $COO^{\ominus}$ 峰依次向低波数移. $NH_3^{\oplus}$ 和 $COO^{\ominus}$ 分处在长链二端的氨基酸,$COO^{\ominus}$ 峰低至 1560 厘米$^{-1}$. 可用下列手段将其同芳香骨架振动峰区分之，将化合物做成盐酸盐，使羧基离解受到抑制，谱图中

$COO^{\ominus}$ 峰应变为不解离的 COOH 峰，由 1600 厘米⁻¹附近移往高频 1700 厘米⁻¹附近。

$\nu_s COO^{\ominus}$ 1470—1370 厘米⁻¹，强度较不对称伸缩振动峰弱。由于该区有其它峰出现，指定较为困难，只有拉曼光谱较明确。以甘氨酸 $H_3\overset{\oplus}{N}CH_2COO^{\ominus}$ 为例，在中性水溶液中，有 $COO^{\ominus}$ 二个特征峰（ν_{as} 1610 厘米⁻¹，ν_s 1400 厘米⁻¹），加氯化氘后，羧基的解离受到抑制，在 1740—1735 厘米⁻¹区仅有一个不解离的 COOH 峰。如再加入碱，原先的二个 $COO^{\ominus}$ 峰又重新出现（ν_{as} 1590，ν_s 1400 厘米⁻¹）。

今以冶血虫病药南瓜子氨酸（图 12-20）显示六个特征峰（$HClO_4$ 盐为仲胺盐）。

下面分述氨基酸、氨基酸矿酸盐及金属盐三类的特征峰。

12-10-1 氨基酸

（1）脂肪氨基酸有三类：两性离子的（$H_3\overset{\oplus}{N}(CH_2)_nCOO^{\ominus}$）氨基酸最为常见，特征峰如前述，有 $NH_3^{\oplus}$ 和 $COO^{\ominus}$ 的各种振动峰共六个。但要注意到未结晶的样品，有时 $COO^{\ominus}$ 和 COOH 二种峰同时出现，使解析图谱时发生困难。

此外应有 CH_2 的弯曲振动峰，末端有甲基的脂肪氨基酸应在 1460±5 厘米⁻¹处有 δ_{CH_3} 吸收峰。

（2）单氨基双羧酸：除上述 NH_3^+ 和 $COO^{\ominus}$ 的特征峰外，还有未解离的羧基特征峰，波数较高，一般在 1730—1700 厘米⁻¹。若是不解离的羧基 α-碳上有 $NH_3^{\oplus}$，因受其吸电子

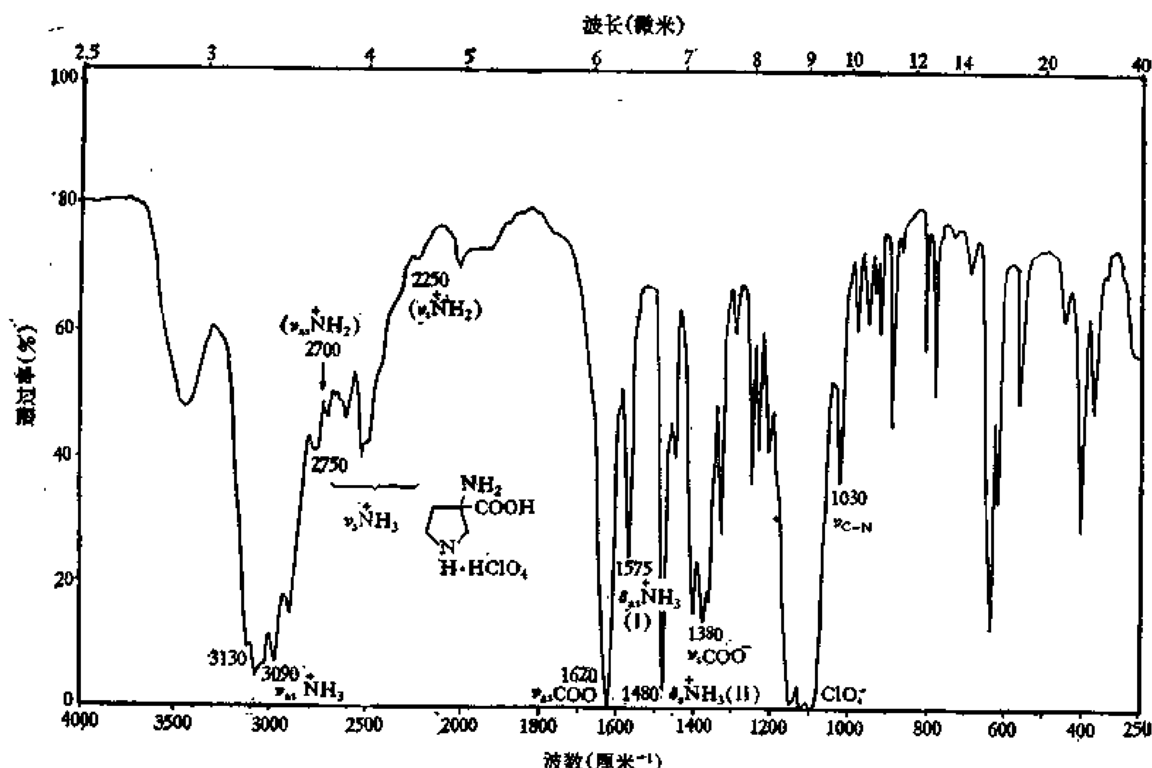


图 12-20 南瓜子氨酸 $HClO_4$ 盐，KBr 片

诱导效应（—I），ν_{COOH} 波数比其它非 α-氨基酸的升高 20—25 厘米⁻¹，出现在 1755—1720 厘米⁻¹。

(3) 双氨基单羧酸：如鸟氨酸，$H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_3^{\oplus})COO^{\ominus}$，除了上述氨基酸的 $NH_3^{\oplus}$ 和 $COO^{\ominus}$ 特征峰外，在 3500—3200 厘米$^{-1}$区应有游离的 NH_2 伸缩振动峰.

(4) 光学活性的氨基酸：D或L旋光体与消旋体固相红外光谱不相同，只有在水溶液中才完全一致. 水溶液须用氟化钙或氟化钡池窗的吸收池. 如果有二个不对称碳原子，就有四个光学异构体，其中非对映异构体的光谱在溶液中也是不相同的.

化合物究竟是否为氨基酸，可将其做成酯、盐酸盐或金属钠盐等，观察 NH_2, $NH_3^{\oplus}$ 和 COOH, $COO^{\ominus}$ 等峰的变动规律即可确定. 将氨基酸分子中羧基酯化，$NH_3^{\oplus}$ 和 $COO^{\ominus}$ 峰均消失，出现 NH_2 (3500—3200 厘米$^{-1}$) 和酯羰基特征峰 (α-氨基酸酯矿酸盐的羰基因受邻碳上 $-\overset{|}{\underset{|}{N}}{}^{\oplus}-$ 的强吸电子诱导效应向高场移至 1760 厘米$^{-1}$).

(5) 芳香氨基酸：同脂肪氨基酸大体相同，只是多出芳香环的特征峰.

$\nu_{NH_3^+}$ 3125—2220 厘米$^{-1}$.

$\nu_{COO^{\ominus}}$ ~1615 厘米$^{-1}$，易与芳环骨架振动峰重叠.

由于羧基同芳香环共轭，910—665 厘米$^{-1}$区内的芳环取代基定位峰发生乖离现象，只有羧基与芳环不共轭的酸才保持其特征.

12-10-2 氨基酸矿酸盐

氨基酸矿酸盐，$H_3N^{\oplus}(CH_2)_nCOOH \cdot Cl^{\ominus}$ 与游离氨基酸不同之处是没有 $COO^{\ominus}$ 特征峰，而有未离解的羧基 (COOH) 特征峰. α-氨基酸的 $\nu_{C=O}$ 比其它氨基酸高 20—25 厘米$^{-1}$.

	$\nu_{C=O}$ (厘米$^{-1}$)	ν_{C-O-H} (厘米$^{-1}$)
(1) α-氨基酸	1755—1720	1230—1190
(2) β, γ 及其它氨基酸	1730—1700	1230—1190

此外同氨基酸一样，有 $\nu_{as}NH_3^{\oplus}$ 峰 (3130—3030 厘米$^{-1}$) 和 $\nu_sNH_3^+$ 峰. 后一强峰同 $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$ 倍频及其它综合峰叠加在一起，在 3030—2500 厘米$^{-1}$区构成一个宽而强的吸收带，在低波数一边有锯齿状的一系列小峰. 还在 2000 厘米$^{-1}$左右有一个虽弱但较宽的特征峰，可能是 500 厘米$^{-1}$处 NH_3^+ 扭曲振动峰的四级倍频.

12-10-3 氨基酸金属盐

它与一般氨基酸明显的不同是金属盐类无 $NH_3^{\oplus}$ 特征峰. 代之以游离 NH_2 的伸缩振动双峰：3500—3200 厘米$^{-1}$. 例如 $NaOOCCH(NH_2)(CH_2)_2COONa$，$\nu_{NH_2}$ 3425 厘米$^{-1}$(中强)；3268厘米$^{-1}$(中). $(H_2NCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O)_2Cu$，$\nu_{NH_2}$ 3330 厘米$^{-1}$(中)；3257 厘米$^{-1}$(中).

同氨基酸一样，在 1600—1560 厘米$^{-1}$有离解的 $COO^{\ominus}$ 强吸收峰.

12-10-4 N-酰化氨基酸

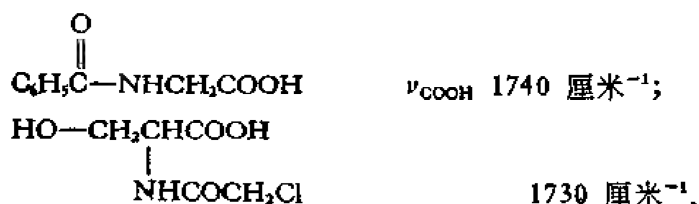
N-酰化的氨基酸失去二性离子的性质,光谱与氨基酸有很大不同. 下面列出该类化合物在固相中的特征峰数据,若在溶液中波数有所升高.

ν_{NH} 3390—3260 厘米$^{-1}$,中等强度峰.

综合峰 2640—2360 厘米$^{-1}$,弱峰,大多数化合物在此区有峰,有时分裂.

另一综合峰在 1945—1835 厘米$^{-1}$,弱峰,仅有少数化合物在此区有吸收峰. 氨基酸及其盐酸盐此处也有峰.

$\nu_{C=O}$ 1725—1695 厘米$^{-1}$,为一强峰. 如在溶液中测, 增加 30—60 厘米$^{-1}$. 如若氮原子上连接的是苯甲酰基或卤代酰基,则有所升高,如



$C_6H_5C(=O)—NHCH_2COOH$　　ν_{COOH} 1740 厘米$^{-1}$;

$HO—CH_2CH(NHCOCH_2Cl)COOH$　　1730 厘米$^{-1}$.

酰胺峰 I 1620—1600 厘米$^{-1}$区有强峰为 α-酰化氨基酸. 稀溶液中增加 80 厘米$^{-1}$. 若在 1650—1620 厘米$^{-1}$有强峰则为 β, γ 等其它酰化氨基酸.

酰胺峰 II 1570—1500 厘米$^{-1}$,强峰,在溶液中变动方向恰与上一峰相反, 幅度较小.

$C(=O)—OH$基中 C—O 键的伸缩振动 1230—1215 厘米$^{-1}$,强峰, 此乃未离解的羧基特征峰之一,应与氨基酸盐酸盐相区别.

12-11 酰胺、内酰胺、蛋白质和肽类

酰胺的特征峰有N—H伸缩振动 (ν_{NH}); 羰基伸缩振动 ($\nu_{C=O}$) 和N—H弯曲振动 (δ_{NH}). 蛋白质和肽类分子中有酰胺单元结构, 因此除了它们特定峰外, 也有酰胺特征峰.

ν_{NH} 3540—3125 厘米$^{-1}$: 伯、仲酰胺是高度缔合的化合物,因此它同羰基峰一样受相的影响很大.固相、纯液等凝聚态以缔合为主,缔合的 ν_{NH} 波数低至～3200 厘米$^{-1}$,比在溶液中的波数低150厘米$^{-1}$左右. 在溶液中分子的缔合程度与浓度有关,浓度大, 缔合程度高,ν_{NH} 波数减小. 在稀的非极性溶剂中以游离态为主,ν_{NH} 在 3500 厘米$^{-1}$附近.

伯酰胺 ν_{NH} 有对称和不对称二种伸缩振动方式,故有二个吸收峰, 强度相近,间距达 120 厘米$^{-1}$以上 (图 12-21). 仲酰胺只有一个 ν_{NH} 峰; 叔酰胺无 ν_{NH} 峰. 故可按 ν_{NH} 峰的多少区分它们. 但有些仲酰胺有 *s*- 顺式和反式二种构象异构体, 因此也是双峰,只是间距仅 45—50厘米$^{-1}$,小于伯酰胺的双峰. 另外顺、反异构体的比例不同,二峰相对强度相差较为悬殊.

ν_{NH} 峰的位置略低于 ν_{OH}, 但位置相近, 如何区分呢 ? 羟基游离态的波数较高, 在 3670—3580 厘米$^{-1}$区;三级羟基峰较尖,综合羟基峰较宽大,常延伸到 NH_2 区. NH的波数稍低于此,峰较尖锐,二者明显的不同是对物态的反应: 溶液浓度增大时, ν_{NH} 峰随浓度

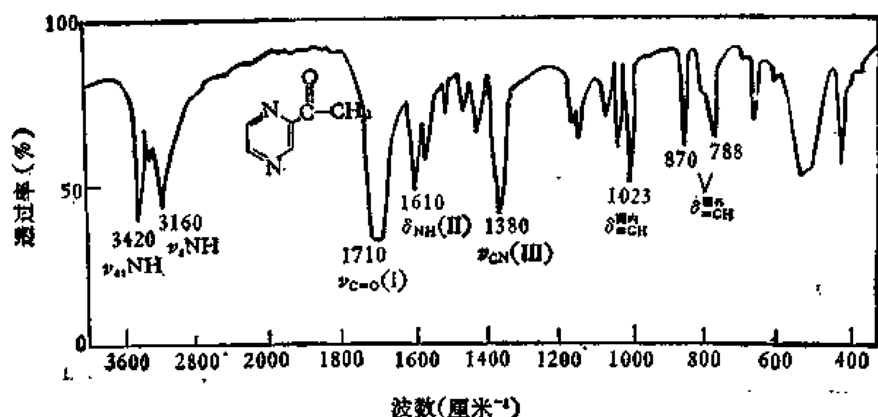
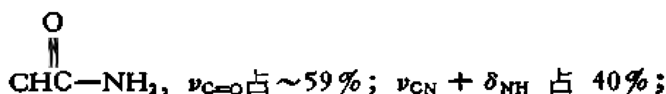


图 12-21 抗结核药吡嗪酰胺,KBr 片

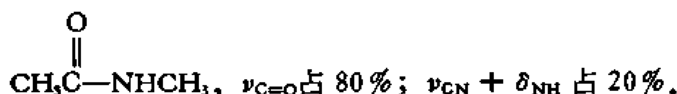
而变,例如乙酰胺在极稀的溶液中是单峰(~3500 厘米$^{-1}$),一般稀溶液中为二聚体(ν_{NH} 3366 厘米$^{-1}$),浓度加大最后可成八聚体,ν_{NH} 为 3305 厘米$^{-1}$. 此种移动也可以归至质子的转移引起的. 羟基没有上述变化.

酰胺峰 I($\nu_{C=O}$) 1690—1620 厘米$^{-1}$: 伯、仲酰胺偶极缔合强,因此对相较敏感. 固相因有氢键缔合,$\nu_{C=O}$在 1640 厘米$^{-1}$附近,比溶液低 20—40 厘米$^{-1}$. 气态高至 1700 厘米$^{-1}$以上,比溶液又高 30—50 厘米$^{-1}$. 叔酰胺不及伯、仲酰胺缔合强,所以不受相的影响. 此乃区分它们之二.

另外伯、仲酰胺的 $\nu_{C=O}$ 峰形显得宽大,因为 δ_{NH} 及 ν_{CN} 同其并在一起,曾通过 ^{15}N 及 ^{2}H 取代物的研究[*Spectrochim. Acta*, 18, 1217(1962)] 证实仲酰胺中羰基伸缩振动占的比重较伯酰胺多.



$CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NH_2$, $\nu_{C=O}$占~59%; $\nu_{CN}+\delta_{NH}$ 占 40%;

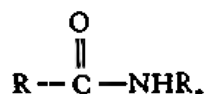


$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHCH_3$, $\nu_{C=O}$占 80%; $\nu_{CN}+\delta_{NH}$ 占 20%.

鉴于酰胺的红外光谱大多是在固相中测的,因此峰的绝对强度不详. 在溶液中酰胺羰基峰强度比饱和酮约大 2—3 倍.

凡是 α-碳上电负性取代基多者,因场效应使 $\nu_{C=O}$ 波数升高. 如 $X_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHR$ 或 $X_3C\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHR$ 的 $\nu_{C=O}$比 $R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHR$ 高.

酰胺氮原子上有吸电子取代基,同羰基竞争氮原子上孤电子对,因此 $\nu_{C=O}$ 波数升高. 如 $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHAr$, $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHSO_2Ar$ 及 $R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHX$ 等 $\nu_{C=O}$ 均高于相应的脂肪酰胺



$R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHR$.

凡是插烯酰胺 ($R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH-N\langle$) 由于共轭延伸，$\nu_{C=O}$波数下降。

芳香酰胺因芳环与羰基共轭，$\nu_{C=O}$ 波数低于脂肪酰胺。

酰胺峰 II ($\delta_{NH} + \nu_{C-N}$) 1650—1580 厘米$^{-1}$：主要是 NH 面内弯曲振动频率与部分 C—N 键的伸缩振动频率偶合产生的吸收峰（见表 12-48）。由于叔酰胺无该峰，足以说明其主要来自 δ_{NH}。该峰是伯、仲酰胺分子中吸收强度仅次于羰基峰的第二个强吸收峰。伯酰胺多半高于 1600 厘米$^{-1}$；仲酰胺则低于 1600 厘米$^{-1}$。

酰胺峰 II 也受相的影响，只是变动方向与 NH 伸缩振动峰恰好相反。固态中的波数反比溶液中的大。溶液稀释，氢键破坏，该峰向低波数移，与 ν_{NH} 恰好相反。因氮原子轨道中无方向性的 s 电子增多，有利于弯曲振动，而不利于伸缩振动。

以下二个特征峰仅有参考意义。

酰胺峰 III ($\nu_{CN} + \delta_{NH}$) 1430—1050 厘米$^{-1}$：有人将此峰归属 C—N 伸缩振动。而有人认为是 C—N 伸缩振动和 NH 弯曲振动的偶合。它与酰胺峰 II 不同，是以 ν_{C-N} 为主。

伯酰胺大多出现在高波数区一边：1430—1400 厘米$^{-1}$，因其相对强度较弱，所以实用价值有限。

仲酰胺无论是开链的或是环状的，均在低波数一边：1350—1150 厘米$^{-1}$。有时为双峰。

叔酰胺无此吸收峰。

用 ^{15}N 同位素取代 $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ 中 ^{14}N 后，酰胺峰 I，II 和 III 均发生颇为大的移动，证明这三个峰确有与氮原子相关连的键的振动成分和偶合在内。表 12-48 中列有 N-甲基乙酰胺及内酰胺的上述三个峰的波数及各种键的成分。它们是利用状态变化和同位素交换法检测的。

表 12-48 酰胺峰 I,II 和 III 的波数及各种键振动成分[1]

峰的种类	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHCH_3$		HN NH（环状，两个 C=O）	
	厘米$^{-1}$	键振动成分	厘米$^{-1}$	键振动成分
酰胺峰 I	1653	80% $\nu_{C=O}$	1690	70% $\nu_{C=O}$
酰胺峰 II	1567	60% $\delta_{NH}^{面内}$ 40% ν_{CN}	1443	80% δ_{NH} 20% $\nu_{C=O}$
酰胺峰 III	1299	40% ν_{CN} 30% $\delta_{NH}^{面内}$ 20% $\nu_{C-C=O}$	1383	70% ν_{CN} 25% $\nu_{C-C=O}$

1) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 349(1964).

酰胺峰 V(γ_{NH})：伯、仲酰胺在 700 厘米$^{-1}$附近有 NH 面外弯曲振动峰(γ_{NH})，有人将其称为“酰胺峰 V”．仲酰胺分子氘化后降至 530 厘米$^{-1}$．

固相或浓溶液中该峰特别宽，溶液稀释后，强度降低，高度稀释就会消失．

在 620 厘米$^{-1}$附近有一吸收峰为酰胺峰 IV．

下面分伯、仲和叔酰胺及其它类型的酰胺讨论之．

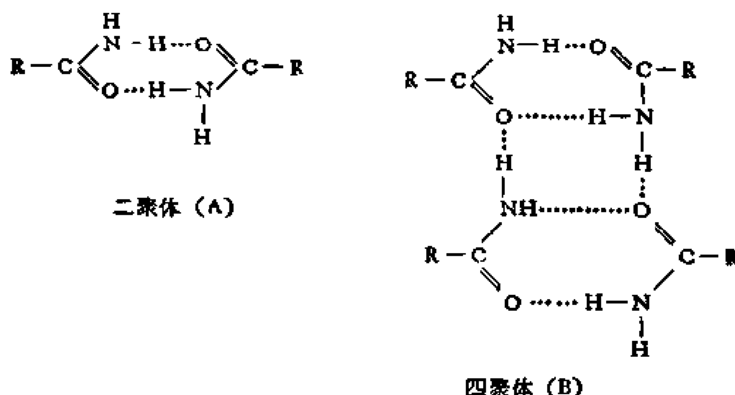
12-11-1 伯酰胺 (R—C(=O)—NH$_2$)

(1) N<(H)(H) 伸缩振动峰（ν_{NH}）同伯胺相仿，在稀溶液中有不对称和对称二种伸缩振动方式，故 ν_{NH} 为双峰．二峰相距约 120 厘米$^{-1}$，有如下关系式：


对称伸缩振动 (ν_s)　　不对称伸缩振动 (ν_{as})

$$\nu_s = 1.1214\nu_{as} - 542.5$$

伯酰胺在极稀的溶液中是游离的，因此只有 ν_{as}(3540—3480 厘米$^{-1}$)和 ν_s(3420—3380 厘米$^{-1}$)二个吸收峰．当溶液浓度增大，既有游离的 NH，又有多种不同的缔合式，如(A)式和(B)式等，因此 NH 吸收峰数目增多，可达六个之多．转入固相，全部是缔合的分子，也就只有 ν_{as}(3360—3320 厘米$^{-1}$)和 ν_s(3320—3180 厘米$^{-1}$)二个峰，只是波数降低而已．对比下列脂肪酰胺在各种相中的数据(厘米$^{-1}$)．


二聚体 (A)　　四聚体 (B)

	稀溶液	中等浓度溶液	固相
R—C(=O)—NH$_2$	ν_{as} ~3528, ν_s ~3413 游离式(尖锐)	ν_1 3530, ν_2 3415 游离式	ν_{as} 3450—3350 (宽)
		ν_3 3498, ν_4 3345, ν_5 3300, ν_6 3182 各种不同缔合方式，二、三或多聚体	ν_s 3225—3180 (宽)

(2) 酰胺峰 I($\nu_{C=O}$)

脂肪酰胺：固相(KBr)测的波数在 1670—1620 厘米$^{-1}$．石蜡糊中为 ~1640 厘米$^{-1}$．四氯化碳稀溶液中为 ~1690 厘米$^{-1}$，比固相高 40 厘米$^{-1}$左右．浓溶液中所测之值介于二者之间．与其它羰基一样与溶剂极性有关．非极性溶剂中的波数高于极性溶剂中的，例如，

$C_6H_{13}CONH_2$：1655 厘米$^{-1}$(固相)；

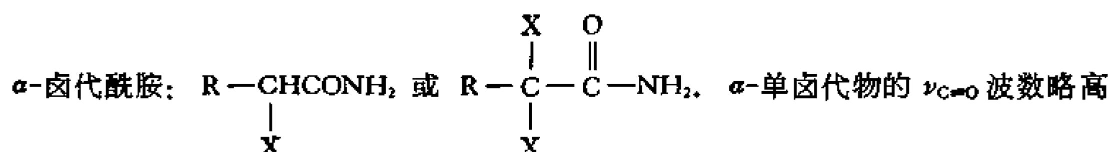
1668 厘米$^{-1}$(浓氯仿液)；

1680 厘米$^{-1}$(稀氯仿液)；

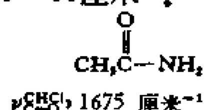
1676 厘米$^{-1}$(浓二氧六环溶液)；

1692 厘米$^{-1}$(稀二氧六环或甲醇溶液)。

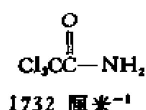
$\nu_{C=O}$ 峰吸收极强，但当 α-碳分叉或有大基团同羰基处于同侧时，吸收强度下降较多。



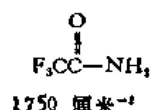
α-卤代酰胺：R—CHCONH$_2$ 或 R—CX$_2$—C(=O)—NH$_2$。α-单卤代物的 $\nu_{C=O}$ 波数略高于脂肪酰胺，>1690 厘米$^{-1}$(CCl_4)。双卤代物有旋转异构体，羰基为双峰，一个在正常位置，另一个因卤素与C=O氧处对峙构象，场效应使之升高 20 厘米$^{-1}$。 三取代卤素的 $\nu_{C=O}$ 升高 35—60厘米$^{-1}$。



$\nu_{C=O}^{CHCl_3}$ 1675 厘米$^{-1}$



1732 厘米$^{-1}$



1750 厘米$^{-1}$

(3) 酰胺峰 II ($\delta_{NH}+\nu_{CN}$)

固体在 1650—1610 厘米$^{-1}$区。稀溶液在 1620—1580 厘米$^{-1}$。因为稀释破坏氢键，有利于弯曲振动，故波数降低 30 厘米$^{-1}$。如 $CH_3(CH_2)_nCONH_2$ $n=1$—10 在 1595—1588 厘米$^{-1}$（稀 $CHCl_3$ 液）。

伯酰胺此峰总是出现在 $\nu_{C=O}$ 峰的右边，强度比后者弱 $\frac{1}{2}$—$\frac{1}{3}$。在固相中有些化合物的酰胺峰 I 同 II 常合并成一个峰。基于 $\nu_{C=O}$ 同 δ_{NH} 对相的反应方向刚好相反，因此用变更相的手段可以将它们分开并予以鉴别。如 $C_6H_5CH_2CONH_2$ 固相为单峰 (1645 厘米$^{-1}$)；稀溶液中为双峰 (1678 和 1580 厘米$^{-1}$)，高波数峰乃 $\nu_{C=O}$；低波数峰系 δ_{NH}。

(4) 其它特征峰

酰胺峰 III：1430—1400 厘米$^{-1}$区为 ν_{C-N} 和部分 δ_{NH} 的吸收峰，较弱；只有在拉曼光谱中才是强峰，可作鉴别之用。

酰胺峰 V：700 厘米$^{-1}$附近(石蜡糊中在 ~770 厘米$^{-1}$)有一宽大峰，坡度一直延伸到 625 厘米$^{-1}$，为氨基的面外弯曲振动。

12-11-2 仲酰胺、蛋白质及肽类

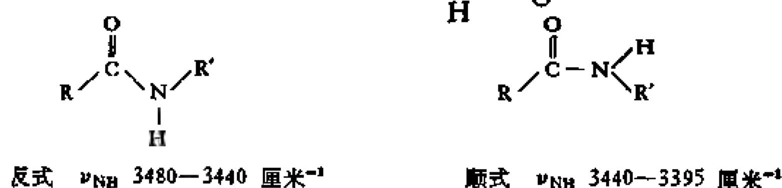
(1) ν_{NH}

只有一种振动方式，按理应为单峰，但下面将述及既有游离分子，又有缔合分子，加之还有顺、反异构体，ν_{NH} 各有所不同，所以峰显得很多。同一化合物因测量时相的不同，该峰位置不尽相同，固相大多为缔合式。溶液视浓度而异。

另外在 3075 厘米$^{-1}$附近还有一弱峰，是 1540 厘米$^{-1}$附近 NH 面内弯曲振动的倍频。

在极稀的溶液中分子以游离式为主，ν_{NH}为单峰。仪器分辨率高的为双峰，分别归属反式和顺式几何异构体。二峰距离约50厘米$^{-1}$。从二个峰的强度可以粗略估计样品中顺/反

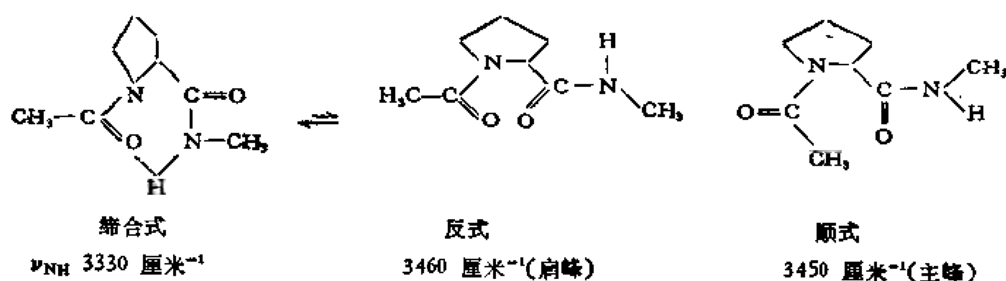
异构体的相对比例量。仲内酰胺如 五元环内酰胺（NH，C=O） 或 六元环内酰胺（NH，C=O） 只存在顺式，所以只在 3440—



反式 ν_{NH} 3480—3440 厘米$^{-1}$　　　　顺式 ν_{NH} 3440—3395 厘米$^{-1}$

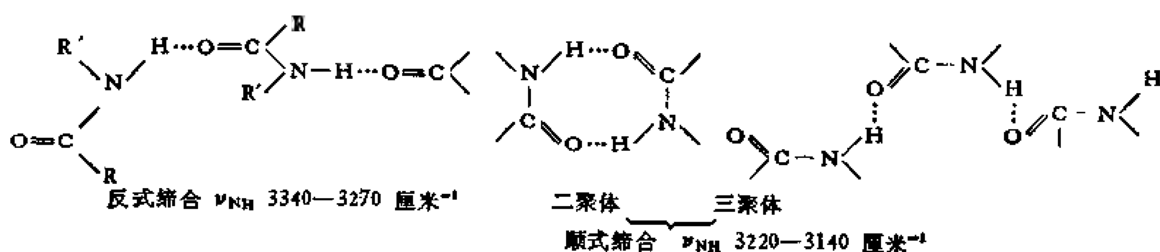
3420 厘米$^{-1}$低波数区有吸收峰。开链的酰胺在稀溶液中大多是反式，如 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHCH_3$，反式占 95% 以上；立体位阻大的以顺式为主，如 $C_6H_5CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NH\text{-}t\text{-}Bu$，顺式占 70%。

在一般稀浓度的四氯化碳溶液中既有游离的，又有缔合的分子。如 N-乙酰甲基脯氨酰胺游离分子为二个边链延伸不折叠的构型，无氢键，有反式和顺式二种。分子内氢键缔合式的 ν_{NH} 为强峰，表明以它为主 [*Helv. Chim. Acta*, **57**, 1859(1974)]。



缔合式 ν_{NH} 3330 厘米$^{-1}$　　　　反式 3460 厘米$^{-1}$(肩峰)　　　　顺式 3450 厘米$^{-1}$(主峰)

在浓溶液中只有少量游离式，大量是缔合式，ν_{NH} 多半为双峰，因为缔合酰胺也有顺、反二种构象异构体，所以相对强度随温度而变。



反式缔合 ν_{NH} 3340—3270 厘米$^{-1}$　　　　二聚体　三聚体　顺式缔合 ν_{NH} 3220—3140 厘米$^{-1}$

因此溶剂极性和浓度不同，同一化合物 ν_{NH} 峰的位置是不相同的。

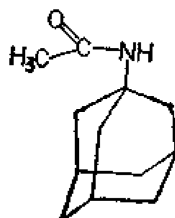
固相中绝大部分是有氢键的缔合分子。像二肽、多肽和蛋白质均为双峰或多重峰。开链化合物在 3340—3270 厘米$^{-1}$处的峰较强。

在 3100—3070 厘米$^{-1}$区一弱吸收峰是酰胺峰 II (δ_{NH} 1540 厘米$^{-1}$)的倍频峰。

仲酰胺的氮基伸缩振动峰波数（ν_{NH}）视氮原子上取代基的性质不同而有较大的波动。当N上有电负性原子取代后，波数升高 50 厘米$^{-1}$。如 $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NHR'(R'=X, OMe, OAr)$，$\nu_{NH}$ 3390—3360 厘米$^{-1}$。当 NH 在分子中所处位置立体阻碍较大时，虽在固相中，也无氢键，ν_{NH} 在 3335 厘米$^{-1}$附近呈一尖峰，如

表 12-49 氮原子上有不同取代基的酰胺（RCONHR'）的 $\nu_{C=O}$ 波数(厘米$^{-1}$)

取代基（R'）	化合物	$\nu_{C=O}$	说 明
(1) 烷基	$CH_3C(=O)-NHCH_3$	1650	纯液
	$CH_3-C(=O)-NH-t-Bu$	1667	纯液，取代基立体位阻增大，波数升高，强度下降
(2) 卤素	$CH_3C(=O)-NHCH_2Cl$	1684	
	$CH_3C(=O)-NHCHCl_2$	1705	α-多卤原子取代，有场效应使波数升高
	$CH_3-C(=O)-NHCCl_3$	1726	
(3) N-电负性取代基	$RC(=O)-NHOH$	1640	固态
	$RC(=O)-NHOCH_3$	1675	固态
	$RC(=O)-NHNH_2$	1700—1640	
	$RC(=O)-NHNHC(=O)R$	ν_1 1740—1700 ν_2 1707—1683	为对称和不对称二种振动偶合的结果，表示该化合物中二个羰基处同一平面
	$CH_3C(=O)-NHSO_2-C_6H_5$	1720—1686	固态
	$CH_3C(=O)-NHCl$	$\nu_{反式}$ 1728 $\nu_{顺式}$ 1715	有 $CH_3C(=O)N(H)Cl$（反式）和 $CH_3C(=O)N(Cl)H$（顺式）二种异构体，二者 $\nu_{C=O}$ 波数均比烷基取代的高，反式有场效应，波数高于顺式
	$CH_3C(=O)-NHBr$	$\nu_{反式}$ 1717 $\nu_{顺式}$ 1700	
	$CH_3C(=O)-NH-C_6H_5$	(见 12-11-4 节)	



(2) 酰胺峰 I ($\nu_{C=O}$)

固相为缔合分子，$\nu_{C=O}$ 1680—1630 厘米$^{-1}$，比稀溶液中的低达 50 厘米$^{-1}$，如 RCONHR'，固相 1640 厘米$^{-1}$，稀的非极性溶液为 1685 厘米$^{-1}$。如果分子立体位阻较大，在晶

格中形不成氢键，此类化合物固相和溶液中的 $\nu_{C=O}$ 波数是相同的。$\nu_{C=O}$ 的精确位置与羰基α-碳上或酰胺的氮原子上取代基性质有关，详见表 12-49 中所列化合物。

(3) 酰胺峰 II ($\delta_{NH} + \nu_{CN}$)

强度略逊于 $\nu_{C=O}$ 峰。固相的波数 (1570—1510 厘米$^{-1}$) 比溶液中的波数高 20 厘米$^{-1}$。确切位置取决于聚合程度，故与溶液浓度及相等有关。

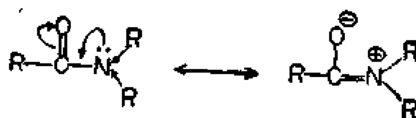
酰胺峰 II 有时呈双峰，也是反式 (～1540 厘米$^{-1}$) 和顺式 (～1430 厘米$^{-1}$) 构象异构体来的。

12-11-3 叔酰胺

酰胺峰 I ($\nu_{C=O}$) 由于叔酰胺分子中氮原子上氢全被取代，因此没有氢键，羰基峰不受相的影响，无论是固相，还是非极性溶剂中，均在 1670—1630 厘米$^{-1}$区；多数在 1650 厘米$^{-1}$附近。叔酰胺碱性比伯、仲酰胺强，氮原子上孤电子对利于 p-π 共轭，故叔酰胺的 $\nu_{C=O}$ 波数比伯和仲酰胺的羰基波数低。

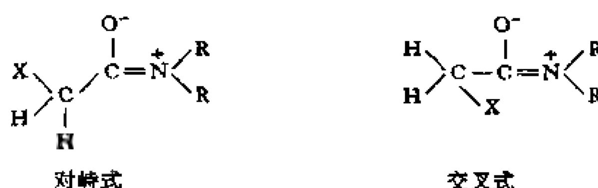
表 12-50 各种叔酰胺的羰基峰位置(厘米$^{-1}$)

	$\nu_{C=O}$	ν_{CN}		$\nu_{C=O}$	ν_{CN}
(1) CH_3CONMe_2	1653	—	(2) XCH_2CONR_2	1656 交叉式，单峰	—
$CH_3CON(C_2H_5)_2$	1647 {二氧六环}		$X_2CHCONR_2$	ν_1 1684 对峙式	—
	1615 (CH_3OH)			ν_2 1656 交叉式	—
			X_3CCONR_2	1689 对峙式，单峰	
$CH_3CO—N$ (吡咯环)	1732	1325, 1305	N-COR 吲哚	1711	1325, 1305
$CH_3CO—N$ (咪唑环)	1747	1274, 1258	N-COR 苯并咪唑	1729	1294, 1258
$CH_3CO—N$ (三唑环)	1765	1282, 1212	N-COR 苯并三唑	1735	1282, 1212
$CH_3CO—N$ (四唑环)	1779	1205, 1198	二羟基异吲哚啉 N-$COCH_3$	1621	— —
(5) $RCON(i\text{-}Pr)(NO)$	1712		$HC(=O)-(CH=CH)_2NR_2$	1590	— —
$RCON(NO)_2$	1740				
$RCON(CH_3)(NO_2)$	1721				



叔酰胺极化度高，因此在有氢键的极性溶剂中，$\nu_{C=O}$ 往低波数区移动较大，例如N-二乙基乙酰胺在二氧六环中 $\nu_{C=O}$1647厘米$^{-1}$. 在有氢键的甲醇溶剂中低至1615厘米$^{-1}$.

α-卤代叔酰胺：与伯、仲酰胺有所不同，在叔酰胺中氮原子具正电荷，卤素和羰基氧之间有静电排斥作用，故单个卤素取代物中卤素与氮相互吸引，增加了交叉构象的稳定性，

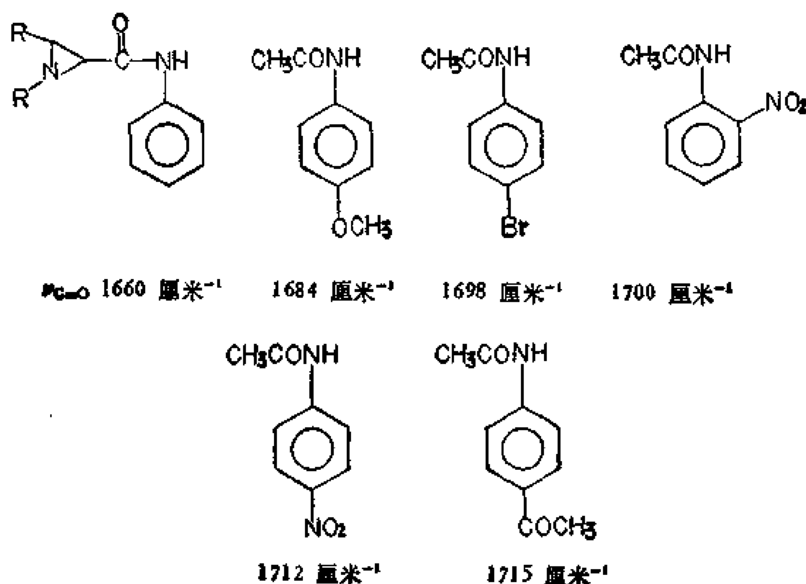


在非极性溶剂中几乎全部是交叉式. 溶剂极性增加将会出现二个羰基峰，因为在极性溶剂中可以有对峙式. 此式 $\nu_{C=O}$ 波数较高（场效应），但二峰强度不等. 兹将各种叔酰胺列入表 12-50.

在表 12-50 中第 (3) 类为杂环化合物的氮原子被乙酰化或苯甲酰化而形成的酰氨基. 由于氮原子处杂环内，孤电子对不定域，不能像脂族酰胺那样与羰基共轭，杂环起到吸电子诱导效应，因此 $\nu_{C=O}$是升高的. 杂环中氮原子越多，$\nu_{C=O}$波数升得越高.

12-11-4 N-酰苯胺 ($RCONHC_6H_5$)

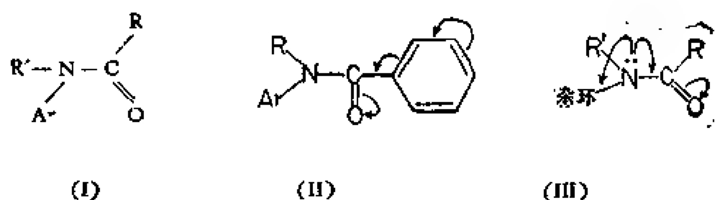
N-酰苯胺分子中由于芳环同羰基竞争氮原子孤电子对，氮同羰基共轭的趋势减弱，因而 $\nu_{C=O}$ 比脂肪酰胺和芳族酰胺的高. 如果苯环上有不同取代基，将随取代基的电性而异，列例于下:



此外在 1335—1250 厘米$^{-1}$有中等强度的峰为芳环碳-氮键伸缩振动峰。

N-酰苯胺 (I) 中烷基 R 换成苯基后，为芳族酰胺类的酰苯胺 (II)、羰基的共轭得到加强，$\nu_{C=O}$ 波数比 I 式低 12±3 厘米$^{-1}$。

I 式中 R′ 由 H 换成 CH_3 等烷基，增加诱导效应，同时甲基的立体障碍阻止芳环与氮原子之间的共轭效应，间接促进了氮上孤电子对与羰基的共轭作用，因此 $\nu_{C=O}$ 波数降低 35±6 厘米$^{-1}$；仲酰苯胺在氯仿中 $\nu_{C=O}$ 在 1715—1695 厘米$^{-1}$；纯液是 1658—1640 厘米$^{-1}$。根据上述理由叔酰苯胺比其低 35±6 厘米$^{-1}$。



(I)　　(II)　　(III)

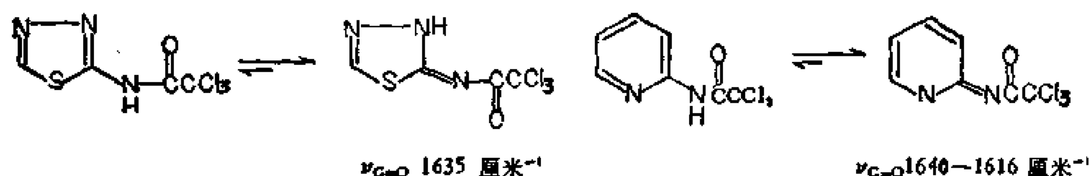
若 (I) 式中芳香环 (Ar) 换成杂环 (III)，如吡啶或吡啶氮氧化合物，因杂环同酰胺的氮原子共轭较佳，从而降低了氮上孤电子与羰基共轭的趋势 (III 式)，$\nu_{C=O}$位于 1711—1641 厘米$^{-1}$ ($CHCl_3$)。4 位吡啶取代比 3 位吡啶取代的 $\nu_{C=O}$ 波数高。其它取代杂环化合物列于表 12-51。

N-杂环酰胺中单卤取代物以酰胺式存在，$\nu_{C=O}$ 在 1716 厘米$^{-1}$附近。但三氯代或

表 12-51　H(杂环)N—C(=O)CH_3 化合物中氨基及羰基峰位置(厘米$^{-1}$)

杂　环	ν_{NH}	$\nu_{C=O}$	相	杂　环	$\nu_{C=O}$	相
	3225	1667	KBr	N—N, S, N(H)—C(=O)CH₂Cl	1716	
	3280	1653	KBr		1665—1635	研糊
N H	3260	1669	研糊		1712—1704	KBr
	3205	1634	KBr	—NHCOCH₃(Ar)	1711—1641	$CHCl_3$
	3410—3380	1717—1691	$CHCl_3$	NHCOCH₂Cl	1735—1690	$CHCl_3$
	—	1675	研糊	NHCOCCl₃	1640—1616	

氯代物均异构为亚胺，$\nu_{C=O}$ 降至 1635 厘米$^{-1}$附近，例如



$\nu_{C=O}$ 1635 厘米$^{-1}$　　　　$\nu_{C=O}$ 1640—1616 厘米$^{-1}$

12-11-5　芳族酰胺

苯环与羰基共轭，故 $\nu_{C=O}$ 波数低于脂肪族。溶液中的数据比固相的高，这点与其它羰基化合物不同。加之它有芳环骨架振动和定位等峰，此可见解热镇痛药乙柳酰胺光谱（图 12-22），因此易与脂肪族酰胺区别。表 12-52 列有伯、仲和叔芳族酰胺的羰基特征峰数据。

表 12-52　各类芳族酰胺羰基特征峰位置（厘米$^{-1}$）

	ν_{NH}	$\nu_{C=O}$	δ_{NH}
(1) 伯芳酰胺	3448—3030	1724—1613(固相) 1750—1690(氯仿)	1632
$C_6H_5-CONH_2$		ν_1 1664(研糊) ν_2 1626 1678 (氯仿)	1630
$H_2N-C_6H_4-CONH_2$		1669 (研糊) 1690 (氯仿)	
$H_3CO-C_6H_4-CONH_2$		1645 (研糊) 1675 (氯仿)	
(2) 仲芳酰胺			
$C_6H_5-CONHR$		1660—1650(氯仿)	1550
$H_3CO-C_6H_4-CONHR$		1676—1665	
$C_6H_5-CONH-\phi$		1679 (氯仿)	
$Cl-C_6H_4-CONHR$		1681—1670	
(3) 叔芳酰胺			
$C_6H_5-CONR_2$		1644—1640	

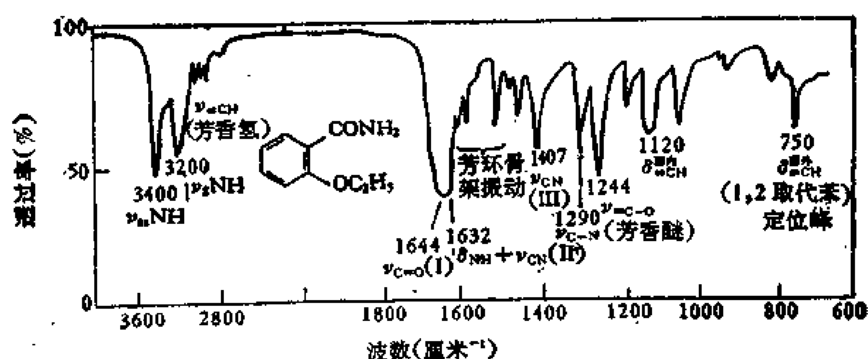


图 12-22　解热镇痛药乙柳酰胺,KBr 片

12-11-6　内酰胺

内酰胺同酰胺一样,有三个特征峰:

(1) N—H 伸缩振动吸收峰 (ν_{NH})

七元以下的内酰胺在稀溶液中有游离的 ν_{NH} 峰和氢键缔合的 ν_{NH} 峰,分别在 3420 厘米$^{-1}$和 3220 厘米$^{-1}$附近.固体、纯液体和浓溶液中是二聚体或多聚体,是有氢键的 ν_{NH} 峰,波数低至 3175 (ν_1) 和 3080 (ν_2) 厘米$^{-1}$.

(2) 酰胺峰 I($\nu_{C=O}$)

酰胺峰 I 是全谱中最强的一个峰. 位置随环的大小而异. 六元以下的小环酰胺,因有环张力,波数较高, 如丁内酰胺比开链酰胺高 80 厘米$^{-1}$. 六元以上环无张力,$\nu_{C=O}$ 波数与开链酰胺相近. 溶液中测的数据为 1680 厘米$^{-1}$. 固相为 1672 厘米$^{-1}$ (表 12-53).

表 12-53　内酰胺及骈环内酰胺 $\nu_{C=O}$ 吸收峰位置(厘米$^{-1}$)

n =	1	2 (β-内酰胺)	3 (γ-内酰胺)	4 (δ-内酰胺)
$(CH_2)_n$ C=O N—R	1848	1760—1730	~1700	~1680
单环 Δν	+168	+80	+30	0
(骈环) $(CH_2)_n$ C=O N—R	—	1780—1770	1750—1700	1660—1650
骈环 Δν[1]	—	+100	+40	−30

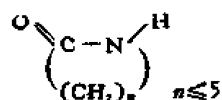
1) Δν 是以开链仲酰胺 $\nu_{C=O}$~1680 厘米$^{-1}$作对比值的.

骈环对酰胺峰波数有影响,七元以上骈环内酰胺 $\nu_{C=O}$ 降低 30 厘米$^{-1}$; 五元以下骈环者升高 40 厘米$^{-1}$. 表 12-53 中列有各种内酰胺及相应的骈环内酰胺在稀溶液中的羰

基峰波数。

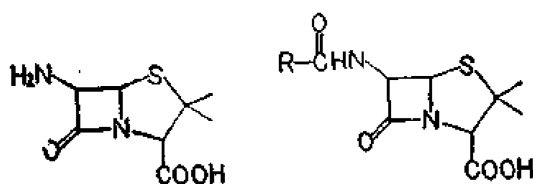
(3) 酰胺峰 II 和酰胺峰 III

七元以下的内酰胺由于环的张力，N—H同羰基只能处顺式。



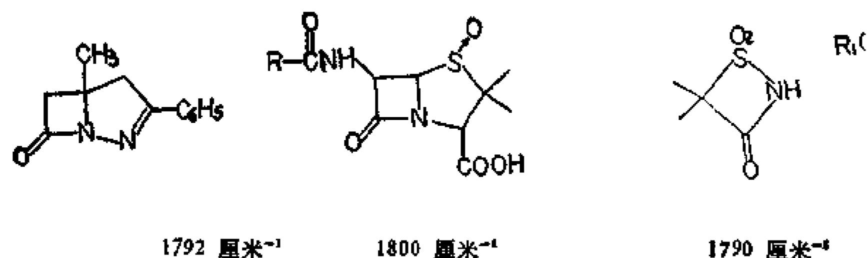
当 $n \geqslant 6$ 时，就有顺、反二种构象异构体，前者波数低于后者。

β-内酰胺：青霉素中的 *β*-内酰胺环与噻唑环骈联，溶液中的 $\nu_{C=O}$ 在 1786—1760 厘米$^{-1}$。当取代基变动时，峰的位置随之移动 [J. Chem. Soc., 1959(1965)]。

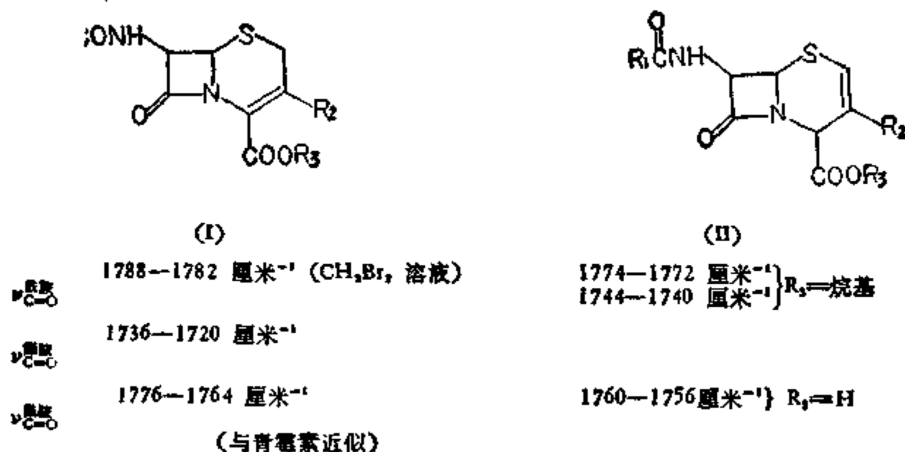


$\nu_{C=O}$ 1770 厘米$^{-1}$(研糊)　　1765 厘米$^{-1}$

1783 $R=C_6H_5-CH_2$, (CCl_4)



1792 厘米$^{-1}$　　1800 厘米$^{-1}$　　1790 厘米$^{-1}$



(I)　　(II)

$\nu_{C=O}^{酰胺}$　1788—1782 厘米$^{-1}$ (CH_2Br_2 溶液)　　1774—1772 厘米$^{-1}$, 1744—1740 厘米$^{-1}$ } R_3=烷基

$\nu_{C=O}^{酯}$　1736—1720 厘米$^{-1}$

$\nu_{C=O}^{酰胺}$　1776—1764 厘米$^{-1}$　　1760—1756厘米$^{-1}$ } R_3=H

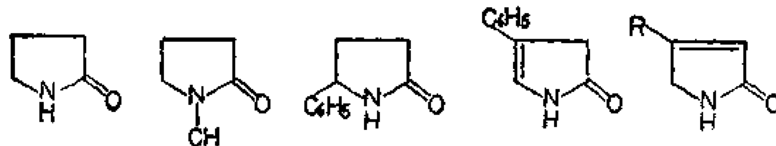
(与青霉素近似)

γ-内酰胺：只有顺式异构体一种，ν_{NH} 稀溶液中在～3420 厘米$^{-1}$(为游离的)和～3220厘米$^{-1}$(为氢键缔合的)。固相或浓溶液中，大部分为聚合体，处低波数。

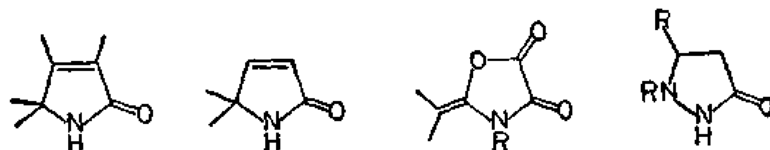
$\nu_{C=O}$1754 厘米$^{-1}$(气相)；～1700 厘米(糊)；如骈联升至1750 厘米$^{-1}$。

另外在～1430 厘米$^{-1}$和～1380 厘米$^{-1}$分别出现酰胺峰 II 和 III。

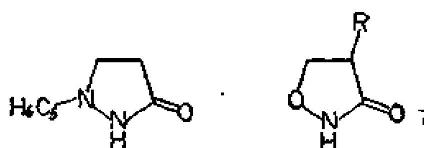
下列各种 *γ*-内酰胺的羰基峰波数为四氯化碳溶液中数据，由于来源不同，波数可能有些出入，仅供参考(数据均为厘米$^{-1}$)。



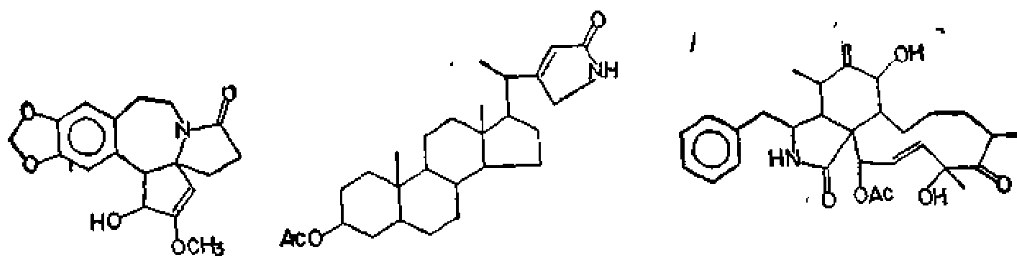
1706　　1698　　1735　　1705(CH_2Cl_2)　　1680 ($CHCl_3$) (R＝H，烷基)



1686—1670　　ν_1 1690, ν_2 1660　　ν_1 1840—1810, ν_2 1745—1730　　1710



1735 (CCl_4)　　1670 (固体)

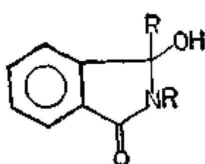


1681 (KBr)

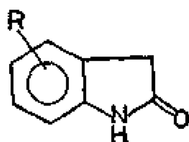
1680, 1745 (乙酰基)
3470 (ν_{NH}),(中)
3400—3140 (ν_{NH}) (宽)

1695 (KBr)

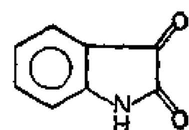
[*Helv.*, 57, 1785,(1974)]



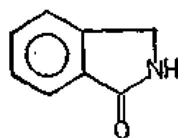
1700—1660
(固相，双峰 CH_2Cl_2，单峰)



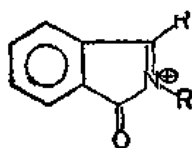
1758—1700
1710 (R＝H)



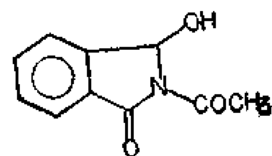
ν_1 1772—1755
ν_2 1750—1734



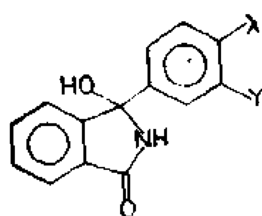
1666 (固)

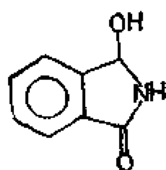


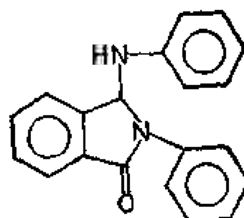
1825—1775
(1-oxoisoindol cation)



ν_1 1710
ν_2 1678



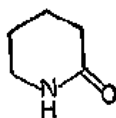




1724—1695 (二氧六环)	1715	1712
3534—3520 (OH) 3413—3300(NH) } (CH_2Cl_2)	3534 (OH) 3413 (NH)	3413 (NH)

δ-内酰胺：同 *γ*-内酰胺，只有顺式异构体的N—H峰。稀溶液中游离的 ν_{NH} 在3450—3300 厘米$^{-1}$，氢键缔合的在～3220 厘米$^{-1}$；固体和浓溶液中多聚体的 ν_{N-H} 在3100～3070 厘米$^{-1}$；二聚体在 3217 和 3088 厘米$^{-1}$。*δ*-内酰胺的羰基峰位置与 p*K*a 有关，如化合物 (3) p*K*a 5.33，化合物 (4) p*K*a 仅 1.0，所以后者波数比前者低得多。

下面列出各种结构的 *δ*-内酰胺特征峰(主要是 $\nu_{C=O}$) 在四氯化碳溶液中测得的波数（厘米$^{-1}$）：

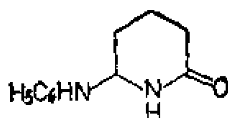


(1)

$\nu_{C=O}$ 1690

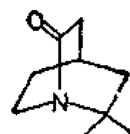
ν_{NH} 3303 (游离)

3217
3088 } 氢键，二聚体



(2)

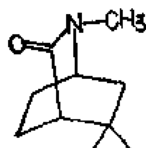
1685 ($CHCl_3$)



(3)

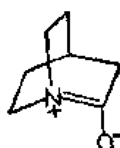
1762

1799 (HCl_3，质子化)



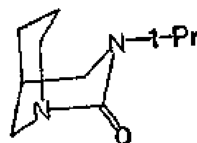
(4)

1678



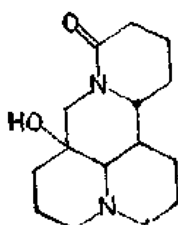
(5)

1750 (不正常的高)[1]



(6)

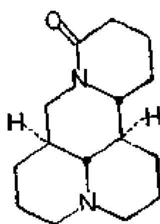
1650(正常)[1]



槐醇

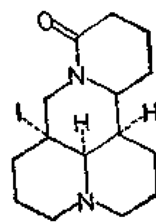
1615 ($CHCl_3$)

3380 (OH 螯合)



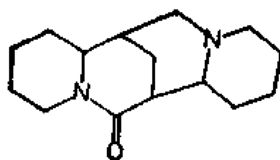
苦参碱

1620

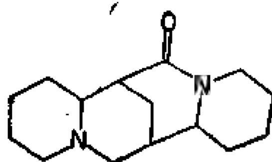


别苦参碱

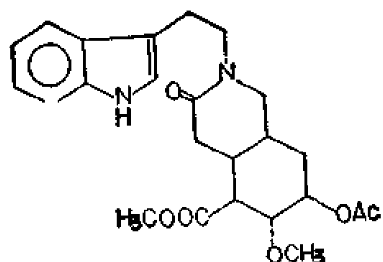
1620



1620

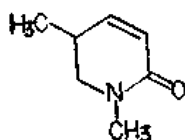


1620

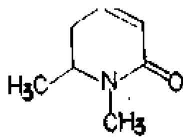


1639（酰胺）} CH_2Cl_2
1739（酯基）}

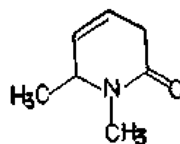
3390，尖（NH）



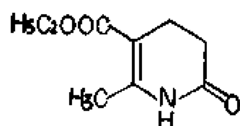
1675（$CHCl_3$）
1625（C＝C）



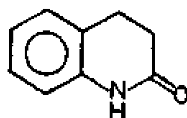
1666（$CHCl_3$）
1615（C＝C）



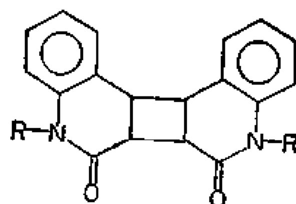
1645



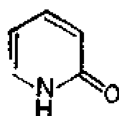
1688（酯）
1635（酰胺）

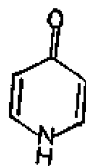


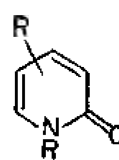
1680（固）

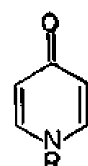


1721

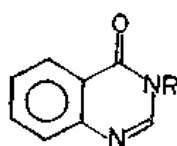




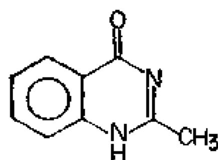




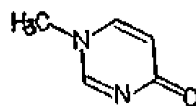
ν_{NH} 3420—3360（CCl_4）	3445—3415（$CHCl_3$）		
ν_{NH} 3200—2300（二聚体）	—	—	—
$\nu_{C=O}$ 1650	1548（研糊）	1666—1655（$CHCl_3$）	1577—1575（$CHCl_3$）
1580（骨架，βNH）	1600	1669（固）	



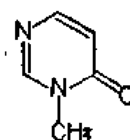
1705—1675



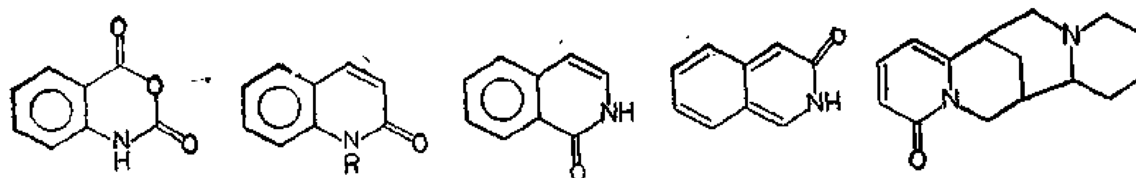
1637



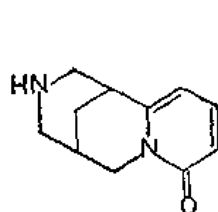
1653（固）



1675（固）



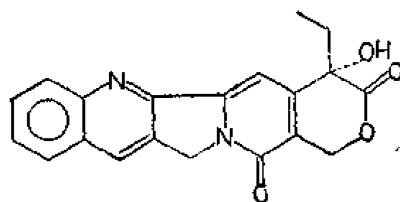
1785, 1735 (固)　　1660—1640 (固) R=H, 1656 ($CHCl_3$)　　1658 ($CHCl_3$)　　1649 (固)　　1640 ($CHCl_3$)



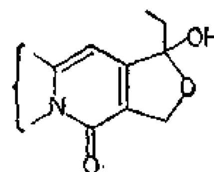
1650 ($CHCl_3$)

1) *Tetrahedron*, **21**, 2257(1965).

2) *J. Org. Chem.*, **37**, 697(1972).

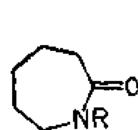


喜树碱
1667 (KBr)



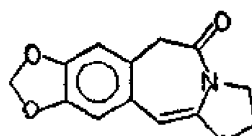
喜树碱半缩酮
1667 (KBr)

大环内酰胺：大于九元环的内酰胺N—H同C=O 多半处于反式构象，因此同开链化合物一样，ν_{NH} 出现在 3290 厘米$^{-1}$附近．只有八元和九元环的酰胺介于小环和大环之间，有顺式和反式二种异构体，取决于测试的条件．如九元内酰胺在溶液中是顺式的；固相却全部是反式的．

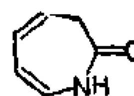


R=H $\begin{cases}1671\ (CCl_4)\\1660\ (CHCl_3)\end{cases}$

R=CH_3 $\begin{cases}1652\\1634\end{cases}$



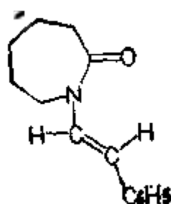
1650($CHCl_3$)
1653 (KBr)



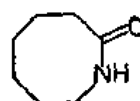
1680 (KBr)
$\nu_{C=C}$ 1639, 1593.

ν_{NH} 3420 (游离 NH)

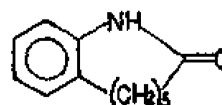
$\left.\begin{matrix}3215\\3110\end{matrix}\right\}$ (氢键)



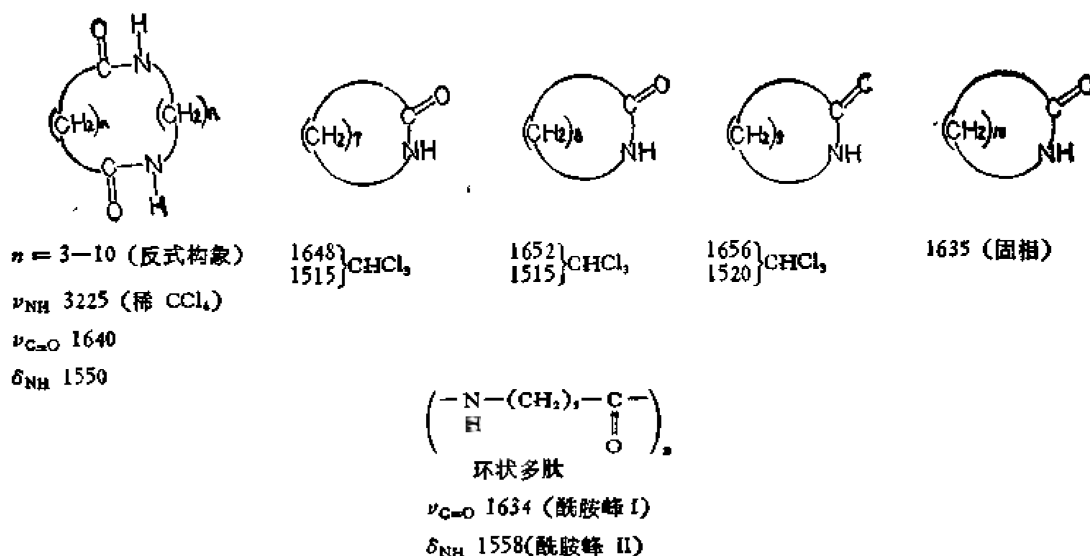
反式(双键) $\nu_{C=O}$ 1676
顺式(双键) $\nu_{C=O}$ 1668



1670 (KBr)
1658 ($CHCl_3$)



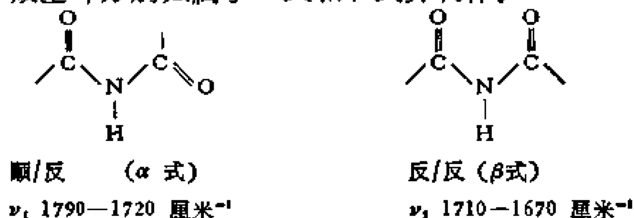
$\nu_{C=O}$ 1660



12-11-7 双酰亚胺 (—C(=O)—NH—C(=O)—)

(1) 链状双酰亚胺

二个C═O峰波数高于正常酰胺(见下 ν_1 和 ν_2). 羰基同N—H处于反式构象 (β 式) 似应有偶合,其实不然,因为二个羰基不在同一平面,因此二个峰相距比较远,这点同酸酐不同. 以前曾把二个羰基峰分别归属于 α 式和 β 式异构体.



(2) 链状与环状混合的双酰亚胺

羰基吸收峰比较复杂，有内酰胺的 $\nu_{C=O}$ 1760—1735 厘米$^{-1}$，又有开链酰胺的羰基，根据其同环上羰基的空间关系，产生对称和不对称二种伸缩振动峰：1805—1782 厘米$^{-1}$ 和 1714—1710 厘米$^{-1}$.

(3) 环状双酰亚胺

羰基是双峰：ν_s 1790—1735 厘米$^{-1}$；ν_{as} 1745—1680厘米$^{-1}$. 五元环因有张力,波数通常比六元环高. 环状化合物中二个羰基处于同一平面，偶合较强，故二峰分得较远 ($\Delta\nu\sim$45 厘米$^{-1}$)，低波数峰比高波数峰强. ⟩N—R基上R增大，$\nu_{C=O}$ 往低波数移. 此外还有 ν_{C-N}和 β_{NH} 强吸收峰在 1198 厘米$^{-1}$. 当 ⟩NH 氢原子置换成氘后(⟩ND)，偶合发生变化，该峰反而向高波数移动 ($\sim$1277 厘米$^{-1}$)，这是环酰胺的通性.

(4) 芳族双酰亚胺

二个羰基峰在氯仿溶液中分别位于 ν_s 1780—1772 厘米$^{-1}$；ν_{as} 1736—1712 厘米$^{-1}$. 在这里同样反映出体积位移的影响，即氮原子上取代基体积增加，$\nu_{C=O}$ 波数移向低频.

上述各类双酰亚胺的羰基特征峰数据列于表 12-54.

表 12-54　环状双酰亚胺特征峰数据(厘米⁻¹)

		$\nu_{C=O}$ ν_s	$\nu_{C=O}$ ν_{as}
(1) 链状双酰亚胺		1790—1720	1710—1670
$CH_3CONHCOCH_3$		1714	1690
(2) 链和环混合双酰亚胺			
NCOCH₃		1737	1698
NCOCH=CH₂			1678
NCOR		1776	1698
(3) 环状双酰亚胺		1790—1735	1145—1680
NR	R	1776	1718($CHCl_3$)
	H	1722(弱)	1700(强,KBr)
	H	1789—1779	1712—1695(糊)
	OH,OR	1776	1718
	Br,Ar CH_2X	1812—1779	1739—1712($CHCl_3$)

		$\nu_{C=O}$ ν_s	$\nu_{C=O}$ ν_{as}
(4) 芳族二酰亚胺		1780—1770	1736—1712($CHCl_3$)
NR	R		
	H	1738	
	CH_3	1720	
	CH_3	1775—1744	1720—1685(KBr)
R′, NR	OH,OR	1788—1785	1740—1728($CHCl_3$)
	CH_2X	1799—1779	1740—1721($CHCl_3$)
NSiH₃		1700	SiH_3
NR	R		
	烷基,H	1792—1751	1736—1686(KBr)
	OH,OR	1792—1770	1730—1715(糊)

续表 12-54

	烷基,Ar,CN	1793—1770(中)	1739—1685(强,分叉,CCl_4)		烷基,Ar,H	1786—1754(弱)	1724—1695(强)
	烷基,H OH,OR	1727 1736—1733	1672(固) 1704—1700(糊)		H OR,烷基 Ar	1727 1724—1709 1698	1672(固) 1690—1660(CCl_4) 1656
		1765—1740	1735—1700(CCl_4)			1779—1776	1721—1711(CCl_4)
R= CH_2NH-C_6H_4-CH_3		1725(中)	1670(极强,KBr)			1821(弱)	1685(强)

(5) 其它

		—	~1780		R		
					H	1800	1710(固)
					烷基	1715—1710(弱肩)	1700—1680(主峰)
					Ar	1780(肩)	1715(强)

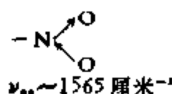
第十三章　硝基、亚硝基化合物及其酯和盐，氮氧化合物

本章讨论的对象是分子中含有氮氧原子结合在一起的各种官能团的化合物。在有机化学和药物化学中以硝基化合物最为多见($R—NO_2$)，如五十年代最负盛名的氯霉素就是含硝基的药物之一。其次是硝酸酯如治疗心绞痛的硝酸甘油等.

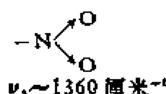
氮氧化合物也在本章讨论.

13-1　硝基化合物

硝基化合物最明显的特征峰是硝基的不对称伸缩振动 (ν_{as}) 和对称伸缩振动 (ν_s). 前一峰强且宽，后一峰比较弱. 二者均是全谱中的强吸收峰.



ν_{as}~1565 厘米$^{-1}$



ν_s~1360 厘米$^{-1}$

硝基的不对称振动峰位置与硝基碳上取代基性质有关. 对称振动因与 X—N 键之间有部分偶合，因此它的变动比前者大，氢键对其也有影响.

硝基与 SO_2 基有所不同，为平面型的，故同双键、芳环等有共轭，共轭效应常常使芳香族和烯类硝基化合物的二个特征峰波数低于饱和硝基化合物。

由于硝基的氧原子极化度低，因此虽能形成氢键，但对硝基的伸缩振动波数影响不大. 相的变动对硝基吸收峰位置没有多大作用，如氯仿溶液、非极性溶液和固相光谱所得数据仅有几个厘米$^{-1}$之差. 但分子内氢键常常会使不对称振动波数降低.

NO_2 二种振动峰的绝对强度视具体化合物而异. 从单、双到多硝基化合物，强度是递增的. 但并不与硝基的摩尔浓度成直线关系，因此不能按峰的强度确定分子中硝基的数目.

硝基化合物除了上述二个明显的吸收峰外，还有 C—N 键的伸缩振动，较强. 硝基的弯曲振动，较弱. 它们的范围及相对强度参看表 4-9.

13-1-1　脂肪硝基化合物

简单的脂肪硝基化合物，硝基的二个主要特征峰液态的数据可以大致指定为: ν_{as} 1565—1540 和 ν_s 1385—1340 厘米$^{-1}$. 溶液中的波数稍小于液态的. 不对称振动峰波数和强度比对称振动峰恒定，后者会因偶合作用而越出上述范围.

α-碳上有推电子或吸电子取代基，将引起位置的变动. ν_{as} 与取代基的 Taft σ^* 有关. ν_{as} 和 ν_s 之间有一定的关系.

$$伯、仲硝基化合物\begin{cases}\nu_{as} = 21.37\,\sigma^* + 1550.7(厘米^{-1})\\ \nu_s = 3261 - 1.213\nu_{as}\end{cases}$$

叔硝基化合物$\begin{cases}\nu_{as} = 23.92\sigma^* + 1538.5(\text{厘米}^{-1}) \\ \nu_s = 2310 - 0.622\nu_{as}\end{cases}$

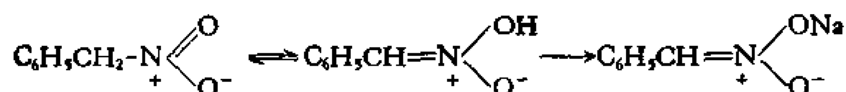
β-碳上取代基几乎没有什么作用。

在低级脂肪化合物中，硝基的对称振动峰容易与甲基的不对称弯曲振动峰（~1379厘米$^{-1}$）重叠。在伯硝基化合物中，与硝基相邻的 $-CH_2-$ 的弯曲振动峰在~1380 厘米$^{-1}$附近，遇到此类硝基化合物，低波数峰往往比高波数处峰强。

脂肪硝基化合物盐以离子式存在，C—N 键可视为双键，扩大了氧原子上电子的离域，使 N—O 键的振动峰波数降低。

表 13-1 各种脂肪硝基化合物硝基特征峰位置(厘米$^{-1}$)

	ν_{as}	ν_s	注 解
(1)直链硝基物			
CH_3NO_2	1567	1376	为氯仿溶液数据
$CH_3(CH_2)_4NO_2$	1553	1383	同系物中烷基增大时，ν_{as} 波数下降而 ν_s 升高
(2)α-碳烷基取代			
$-\overset{\vert}{C}(CH_3)-NO_2$	1537∓5	$\nu_1$1395 $\nu_2$1370	对称伸缩振动峰因 α-碳上甲基数增多而裂分成 2—3 个峰，强度相等
$CH_3-\overset{\vert}{C}(CH_3)-NO_2$	1537∓5	$\nu_1$1397 $\nu_2$1374 $\nu_3$1351	
(3)α-电负性基取代			
$R-C(R)(X)-NO_2$	1575±5	1350±10	电负性基团增多，ν_{as} 波数升高，而 ν_s 波数减少，幅度相等
$X-C(R)(X)-NO_2$	1585±15	1332±5	
X_3C-NO_2	1610±15	1310±5	
(4)α,β-不饱和硝基物	1520±10	1345±10	α-碳卤素全取代后，ν_{as} 波数升至最高，ν_s 降至最低
$RCH=C(R)-NO_2$	1524	1353	
$(CH_3)_2C=CHNO_2$	1515	1350	
$R_2C=C(R)-NO_2$	1520±10	1350±15	
(5)硝基盐			
$R-\overset{+}{N}(=O)-O^-$	1315—1205	1175—1040	
(6)硝基胺			
$R-N-NO_2$	1630—1530强	1312—1250极强	
(7)多硝基胺	1587—1530	1292—1260	



兹将各种脂肪硝基化合物以及硝基胺和多硝基胺等的特征峰常数列人表 13-1。

13-1-2 芳香硝基化合物

芳香硝基化合物的 ν_{as} 和 ν_s 均为强峰，分别在 1550—1510 厘米$^{-1}$和 1365—1335 厘米$^{-1}$区出现，波数与芳环上取代基的性质、大小和取代位置有关，如抗菌药氯霉素(图 13-1)。

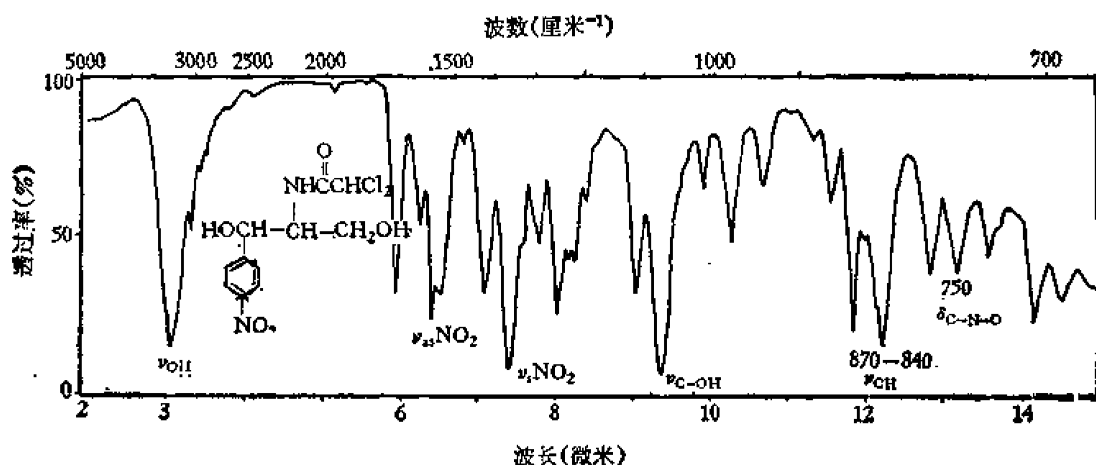


图 13-1 氯霉素

邻位取代与取代基大小有关，因为立体位阻大的基团迫使硝基偏离苯环面，共轭效应降低，因而波数略有升高，ν_s 升高的幅度达≥30 厘米$^{-1}$，远远大于 ν_{as}。例如邻位叔丁基硝基苯比硝基苯 ν_{as} 仅升高几个厘米$^{-1}$，但 ν_s 升高 30 厘米$^{-1}$。峰形也发生变化，如邻位甲基硝基苯 ν_s 峰的半坡宽比对甲基硝基苯约大二倍，积分强度仍然相等。

氢键对硝基吸收峰的影响不像对其它官能团的作用大，如邻羟基硝基苯虽有分子内氢键缔合，但不对称振动波数与邻位甲氧基硝基苯相比仅差几个厘米$^{-1}$。对称振动峰却

	邻硝基苯酚 (NO_2, OH)	邻硝基苯甲醚 (NO_2, OCH_3)	邻硝基苯胺 (NO_2, NH_2)	对硝基苯胺 (NO_2, NH_2)
ν_{as}	1537	1530	—	1470
ν_s	1335	1357	1250(特强)	1300

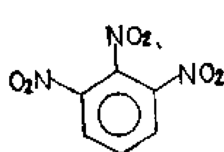
差 20 厘米$^{-1}$以上。邻氨基硝基苯同对氨基硝基苯相比也是如此，ν_s 由 1250 厘米$^{-1}$移至 1300 厘米$^{-1}$。

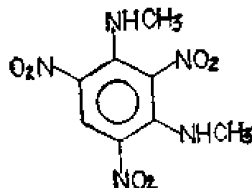
间位取代基无论是诱导效应还是共轭效应对峰的影响均较小，多数出现在 ν_{as} 1540—1525 厘米$^{-1}$；ν_s 1355—1345 厘米$^{-1}$。有吸电子取代基的化合物，ν_{as} 偏于高波数。推电子

取代基则在低波数，ν_s 恰好相反。

对位吸电子取代基使硝基不对称振动波数升高（ν_{as} 1560—1528 厘米$^{-1}$）。推电子基团则降低（ν_{as} 1525—1480 厘米$^{-1}$）。对称伸缩振动波数变动甚小，保持在 1355—1338 厘米$^{-1}$. 具体例子见表 13-2 中所列。

多硝基芳香化合物，硝基的吸收峰数目有时增多，见下列化合物。





ν_{as}, ν_1 1572(强), ν_2 1588(强)　　　ν_1 1554(强), ν_2 1538(强), ν_3 1508(弱)
ν_s　1350　　　1360

芳香硝基化合物除上述硝基的 ν_{as} 和 ν_s 特征峰外，还有：

ν_{CN} 在 870—840 厘米$^{-1}$，为中强峰。波数比脂肪族的略低。

δ_{C-N-O} 在 750 厘米$^{-1}$附近。比脂肪族的强。

910—665 厘米$^{-1}$区芳环取代基定位峰，因有极性强的硝基而失去意义。

表 13-2　芳香硝基化合物的硝基特征峰（$CHCl_3$ 溶液，厘米$^{-1}$）

取代基	邻位		间位		对位	
	ν_{as}	ν_s	ν_{as}	ν_s	ν_{as}	ν_s
$-OCH_3$	1530	1357	1526	1348	1510	1338
$-OH$	1537	1335	1529	1352	1517	1338
$-CH_3$	1527	1354	1531	1350	1520	1346
$-CH_2Cl$	1515	1342	1532	1353	1527	1348
H	ν_{as} 1527(强)			ν_s 1348(特强)		
$-Cl$	1537	1357	1527 1523	1350	1522	1343
$-Br$	1536	1356	1532	{1380 1348	1527	{1355 1346
$-COOCH_3$	1537	1353	1532	1348	1528	1348
$-COCH_3$					1530	1342
$-CHO$	1532	1347			1535	1343
$-CN$			1538	1352	1536	1348
$-NO_2$	1538	1361(糊)	1539	1346	1553	1362

13-1-3 杂环硝基化合物

杂环上的硝基 ν_{as} 1520 厘米$^{-1}$, ν_s1350 厘米$^{-1}$，也是极强的吸收峰。当杂环释放电子的能力降低时，ν_{as} 移向低波数，ν_s 变化不大，多数保持在 1356—1347 厘米$^{-1}$区内。各种杂环硝基化合物列于表 13-3。

表 13-3　各种杂环硝基化合物的硝基峰波数(厘米$^{-1}$)

	NO_2			NO_2	
	ν_{as}	ν_s		ν_{as}	ν_s
NO_2	1535	1350	O_2N … $(CH=CH)_n$ … NH	1538—1511	1347—1315
NO_2 和 NO_2	1561—1518 1197(负离子)	1362—1344 1062(负离子)	NO_2	—	1285—1265
NO_2	1506	1359	NO_2	—	1335 (特强)
NO_2	1503	1350 ($CHCl_3$)	NO_2	邻位，1545	—
				间、对位，1534	—
NO_2	1534—1505	1356—1345 (KBr)	O_2N … NR	1546—1540	1354—1336

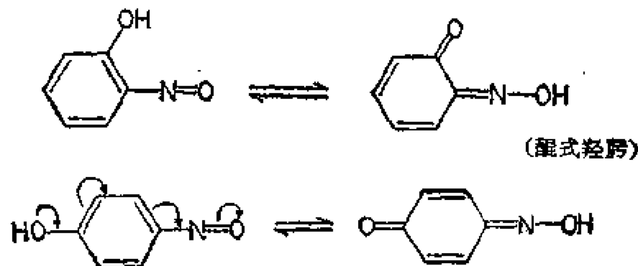
13-2　亚硝基化合物(R—N=O)

亚硝基化合物与硝基化合物不同之处在于前者仅有一个 N=O 伸缩振动强峰，位于 1600—1500 厘米$^{-1}$区。波数范围较宽的原因首先是因为 N=O 对周围的化学环境比较敏感。如芳香亚硝基物 $\nu_{N=O}$ 1500 厘米$^{-1}$；脂肪亚硝基化合物在 1600 厘米$^{-1}$附近；而 α-卤代物大于 1620 厘米$^{-1}$。其次是伯和仲亚硝基化合物容易异构为羟肟。如亚硝基甲烷刚气化时测的 $\nu_{N=O}$ 在 1564 厘米$^{-1}$，放置一段时间后再测，原来的峰消失，而在低约 100 厘米$^{-1}$处出现新的吸收峰，系异构体甲醛羟肟的峰。在芳香亚硝基化合物中，邻或对位有羟基取代

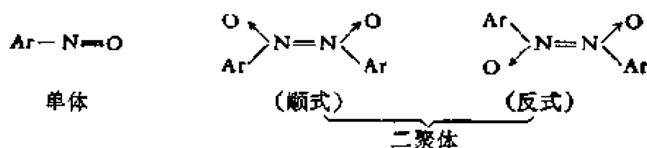


亚硝基甲烷　　甲醛羟肟

时，同样能异构为醌式羟肟，因此该类化合物在～3125 厘米$^{-1}$(ν_{OH})，1640 厘米$^{-1}$($\nu_{C=N}$)，1615 厘米$^{-1}$($\nu_{C=O}$) 和 1055—950 厘米$^{-1}$(ν_{N-O}) 等处有强吸收峰。

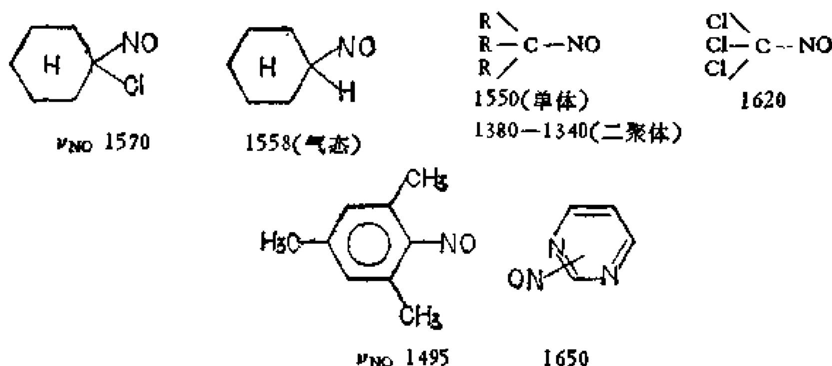


第三个原因是亚硝基化合物有单体和二聚体。在浓溶液、固态和液态中为二聚体，$\nu_{N=O}$降至 1300 厘米$^{-1}$左右。如亚硝基甲烷二聚体的 $\nu_{N=O}$ 为 1290 厘米$^{-1}$，只有在稀溶液中才是单体(ν_{NO} 1515 厘米$^{-1}$)。二聚体又有顺式和反式二种，视具体化合物而定。如亚硝基苯为顺式，ν_{NO} 在 1410 厘米$^{-1}$。邻甲基亚硝基苯为反式，ν_{NO} 在 1265 厘米$^{-1}$，均为强吸收峰。

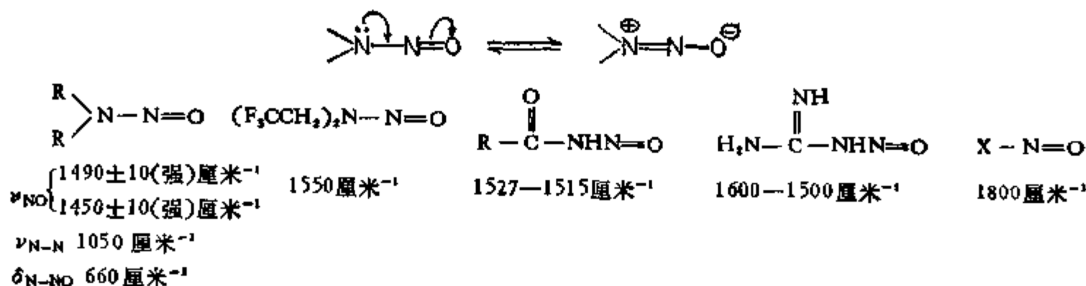


脂肪族的叔亚硝基化合物不能异构为羟肟，大多成二聚体。

亚硝基化合物除 $\nu_{N=O}$ 强特征峰外，还有 N—O 键的弯曲振动 (δ_{N-O})；C—N 伸缩振动 (ν_{C-N})；综合峰 ($\delta_{N-O}+\nu_{N=O}$) 和 $\nu_{N=O}$ 的倍频等，可参看第四章表 4-9(4)。下面列出几个化合物的 ν_{NO} 峰数据供参考。



N-亚硝基化合物同 C-亚硝基物相比，吸收峰波数较低，这与酰胺和酮的关系类似，具有极限式。可参看下列 N-亚硝基化合物。



13-3 亚硝酸酯(R—O—N=O)

脂肪族的亚硝酸酯有反式和顺式二种旋转异构体……

二个 —N=O 伸缩振动峰均是强吸收，但二者相对强度与具体化合物的反/顺异构体的含量成比例。在伯酯系化合物中如甲基亚硝酸酯 CH_3ONO，二者比 1:1，二个峰强度相等。乙基亚硝酸酯是 2:3，低波数峰高于高波数峰。高级亚硝酸酯是 3:3.5。仲亚硝酸酯系化合物反/顺异构体比例增至 3:5。叔亚硝酸酯顺式异构体的量很少，反/顺比为 40:1，基本上只有高波数处一个峰。叔亚硝酸酯顺式异构体量少的原因是立体位阻使其稳定性降低。在普通酯 RCOOR′ 类中，通常以顺式异构体存在。其原因在于反式异构体中二个氧原子的孤电子对之间的排斥力大于顺式异构体中羰基氧上孤电子对与成键电子对之间的斥力，因此顺式能量低。而在亚硝酸酯中，氮原子上有一对孤电子，从而降低了二种构象的能量差，所以二种异构体均存在。

亚硝酸盐 ($-O-NO^-$) 的特征峰在 1328 和 1261 厘米$^{-1}$。

表 13-4 中列出不同化学环境的亚硝酸酯基的吸收峰波数。

表 13-4 各种亚硝酸酯的 $\nu_{N=O}$ 波数(厘米$^{-1}$)

X	X—O—N=O 单体		X—N=O 二聚体		X_2>N—N=O	X—S—N=O
	顺式	反式	顺式[1]	反式	单体	单体
CH_3	1625	1681	1387	1290	1460	1534[2]
	1631,1621,	1692,1672(气)				
C_2H_5	1621	1675	1426,1370	1222	1454	1534
	1629,1621,	1684,1669(气)				
n-C_3H_7	1621	1672	1431,1406,1381	1210	—	1534
i-C_3H_7	1615	1667	1426,1408,1382	1212	1438	1534
n-C_4H_9	1618	1669	1426,1385	1211	—	—
i-C_4H_9	1618	1669	1418,1382	1218	—	—
sec—C_4H_9	1615	1665	1420,1384	—	1437	—
t—C_4H_9	1610	1655	—	—	—	—
sec—C_5H_{11}	1618	1664	1408,1377	1193	—	—
t—C_5H_{11}	1613	1653	—	—	—	—
CH_2=CH—CH_2—	1623	1681(气)				

1) 均是溴化钾片；
2) 多重峰，可能与C—H变形振动频率之间有偶合作用。

13-4 硝酸酯 (R—O—NO_2)

共价键的硝酸酯有三个主要特征峰，分别起源于 NO_2 基的不对称伸缩振动 (ν_{as} NO_2)

表 13-5 硝酸酯的特征峰(厘米$^{-1}$)

	NO_2		ν_{O-N}	$\delta_{O-N}^{面外}$	δ_{NO_2}
	ν_{as}	ν_s			
C—O—NO_2	1650—1600，强	1300—1250，极强	870—855	760—755	710—695
	~1640	~1280	~870(石蜡糊)		
C=C—O—NO_2	~1656				
硝酸盐(如 $H_2N-C(=NH)-\overset{+}{N}H_3\cdot\overset{-}{O}NO_2$)		1410—1340，强	860—800，中		

和对称伸缩振动 ($\nu_s NO_2$) 以及 O—N 单键的伸缩振动 (ν_{O-N}). 它们的范围列于表 13-5. ν_{as} 峰波数比硝基化合物大 50 厘米$^{-1}$以上.

伯和仲硝酸酯可以根据对称伸缩振动峰的形状和强度区分之. 前者的对称伸缩振动峰强, 而仲硝酸酯因分裂为双峰, 吸收变弱. 环状硝酸酯的 ν_s 峰也分裂为双峰.

13-5 氮氧化合物 (N—oxides)

氮氧化合物主要特征峰是 N→O 基的伸缩振动吸收, 杂环氮氧化合物在 1300—1150 厘米$^{-1}$. 由于 N→O 键正负电荷偶极化, 所以是该区内可能也是全谱最胖而强的一个吸收峰. 见安定药利眠宁的红外光谱图 13-2.

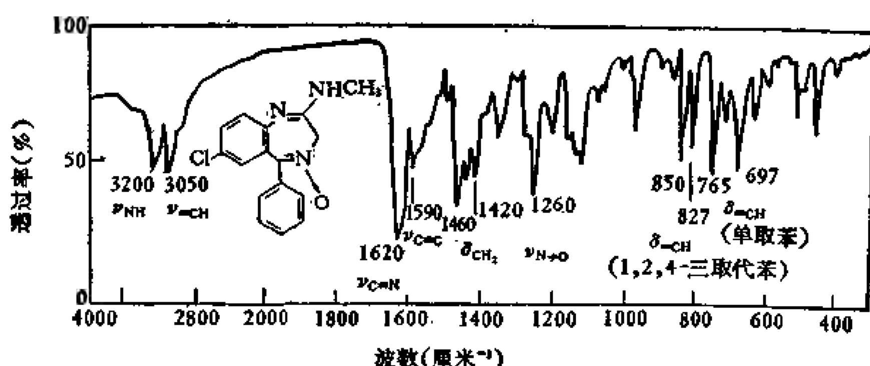
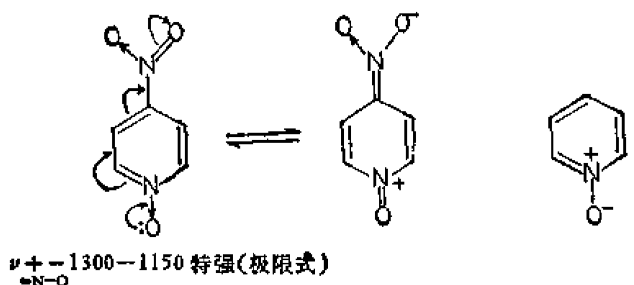


图 13-2 安定药利眠宁, KBr 片

吸收峰位置与芳环上取代基的 Hammett σ 值有线性关. 吸电子取代基如硝基升高波数至 1300 厘米$^{-1}$,因为能形成极限式,使 N→O 趋于双键 N═O 之故.



$\nu_{\overset{+}{N}-\overset{-}{O}}$ 1300—1150 特强(极限式)

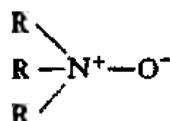
氯仿溶液中出现在 2980 厘米$^{-1}$, 为强吸收.

推电子取代基如对位甲氧基吡啶氮氧化合物吸收峰波数降低至 1238 厘米$^{-1}$.

除上述主要峰外,此类化合物还在较低波数处有峰, 如吡啶 -N- 氮氧化合物在 1190—1150 和 850 厘米$^{-1}$有峰. 吡嗪类在 1040—990 厘米$^{-1}$. 当然还有芳香或杂环的若干特征峰可以与脂肪族的区分.

吡啶及多数杂环氮氧化合物均具有极强的吸湿性, 它们往往在 3335 和 1640 厘米$^{-1}$处有吸收峰是不足为奇的,不要轻易认为是羟基.

脂肪族的氮氧化合物的红外光谱中, ν_{N-O} 吸收峰波数低至 950 厘米$^{-1}$附近, 此乃 N—O 之间的键趋于纯单键的性质,它不像杂环氮氧化合物可以共振,产生极限式之故.



今将吡啶等若干种氮氧化合物的吸收峰位置列于表 13-6。

表 13-6　各种氮氧化合物吸收峰波数(厘米$^{-1}$)

化合物	$\nu_{N\rightarrow O}$	来源不明	$\delta_{N\rightarrow O}^{面内}$	注
$R_3N\rightarrow O$	970—950			
$C_5H_5N\rightarrow O$	1250,强胖 1320—1230,胖	1190—1150中 ~1250中	~850	非极性溶剂研糊
4-OCH_3-$C_5H_4N\rightarrow O$	1238 或 1240			OCH_3为给电子基,使波数下降
4-OH(NH_2)-$C_5H_4N\rightarrow O$	~1200			OH,NH_2等供出电子比 OCH_3 强,波数下降多
3-OH-$C_5H_4N\rightarrow O$	1250,中	1163,强宽	850,中弱	研糊,在2855—2000及1820—1660 厘米$^{-1}$有宽矮峰
2-CH_3-$C_5H_4N\rightarrow O$, 3-CH_3-$C_5H_4N\rightarrow O$	1264—1250			
4-CH_3-$C_5H_4N\rightarrow O$	1290			
4-NO_2-$C_5H_4N\rightarrow O$	1304			硝基为强吸电子基团，使波数升高,ν_{NO_2} 1517
$C_4H_4N_2\rightarrow O$	1318,强	1040—990	~780	

续表 13-6

化合物	$\nu_{N\to O}$	来源不明	$\delta_{N\to O}^{面内}$	注
(嘧啶N-氧化物) R=H R=烷基	1279，强 1300—1255			
(喹啉N-氧化物，4-R，3-R)	1340—1300	1260—1220		R，R′=CH_3时， N→O峰裂分
(吖啶N-氧化物)	1369—1328	1088—1060		研糊
(苯并吩嗪类N-氧化物，R)	1263—1250	1219—1208		
R—N=N(→O)—R（氧化偶氮）	1310—1250			1570 （来自—N=N—）
F_3C—N=N(→O)CF_3	1270	1256		

第十四章　醚、缩酮、缩醛和过氧化合物

醚、缩酮和过氧化合物等分子中含有C—O—C或C—O—O—C键．由于氧原子的质量同碳原子相近，加之C—O键与C—C键的力常数也无多大差别，因此C—O—C键的伸缩振动波数并无多大特征．只是该种键的振动引起偶极矩改变较C—C键大，因此它的吸收是很强的．在红外光谱中醚的特征峰易与醇、酚、酯、内酯和酸等分子中的C—O键吸收峰混淆．但醇和酚有羟基吸收峰；酯、内酯和酸有羰基峰；而醚只有C—O—C键的振动吸收峰．C—O—C有对称和不对称伸缩振动，前者红外无活性，后者(ν_{as} C—O—C)出现在1275—1000厘米$^{-1}$区，为一强吸收峰。它对环境较为敏感，因此随分子结构不同而有变动．如直链饱和脂肪醚在1110厘米$^{-1}$附近，芳香醚或烯醚波数有所升高，在1250厘米$^{-1}$附近．饱和和不饱和混合醚则在1070和1250厘米$^{-1}$二处有极强的峰．

环醚视环的大小而异．三元小环醚在1280—1240厘米$^{-1}$，波数比大环醚(1140—1070厘米$^{-1}$)大．因此可以根据该区吸收峰的位置确定其属何种醚．

连醚氧的碳上有氢原子时，在C—H伸缩振动区有弱到中等强度的吸收峰，详见表4-10．

缩酮(醛)和半缩酮(醛)的ν_{as}C—O在1250—1000厘米$^{-1}$区．

过氧化合物除C—O键的吸收外，同时有—O—O—键的振动，脂肪类在850±30厘米$^{-1}$，为一中等强度的吸收峰．芳香类在1000厘米$^{-1}$附近，是一个较强的峰．

要想确定该区的吸收峰来自C—O—C键的振动，有二种办法：一种是用氘相继取代醚碳上的氢，考察峰的变动情况．第二种方法是将样品同三氯化铝或三氟化硼形成复合物，起源于C—O—C键的峰就该向低波数移．如乙醚同三氯化铝结合后，由1120厘米$^{-1}$移至1070厘米$^{-1}$．

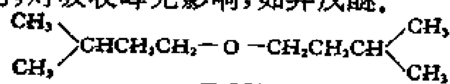
14-1　开　链　醚

14-1-1　饱和脂肪醚

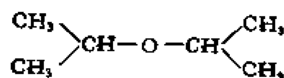
凡饱和脂肪醚的C—O—C键的不对称伸缩振动峰都在1150—1060厘米$^{-1}$呈宽而强的吸收峰，它受醚氧原子二边基团结构和构象的影响而有所变动．

(1) 伯醚($RCH_2—O—CH_2R$)在1110厘米$^{-1}$．

(2) 链分叉的醚：分叉紧挨醚氧，吸收峰发生分裂，移向低波数，如异丙醚．支链离醚氧原子远的，对吸收峰无影响，如异戊醚．



异戊醚
1111厘米$^{-1}$(单峰)



异丙醚
1100—1070厘米$^{-1}$(三重峰)

(3) 双醚类$\left(C-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-C\right)$在 1150—1080 厘米$^{-1}$区出现二个强峰。

(4) 丙烯醚(C=C—C—O—C—C=C 或 C=C—C—O—C—C)

双键与氧原子之间无 p-π 共轭，故其吸收峰位置与饱和醚相同。

上述一些开链醚中有些在液态或溶液相有不同旋转异构体存在，因此在特征峰区出现多个峰，如 $C_2H_5-O-CH_3$ 分子中 C—O—C 键的不对称伸缩振动有：反迫(antiperiplanar, ap) 构象异构体在 1120 厘米$^{-1}$；顺错 (synclinal, sc) 异构体在 1068 厘米$^{-1}$。是通过氘相继置换的方法加以证实的[*Spectrochim. Acta*, **26A**, 707(1970)]。

14-1-2 烯醚 $\left(\rangle C{=}CH-O-C\right)$

醚氧与双键共轭的醚，无论是$=C-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$，还是$=\overset{|}{C}-O-\overset{|}{C}=C$，它们均有 ν_{as} $=C-O-C$ 特征峰，波数为 1275—1150 厘米$^{-1}$，比相应的脂肪醚波数高。$\nu_{s=C-O-C}$ 波数为 1150—1000 厘米$^{-1}$。此类醚中特征峰最多的是乙烯醚，它有 C=C—O—C 醚键，因受 p-π 共轭，单键性质减弱，ν_{C-O-C} 强吸收峰移往 1205 厘米$^{-1}$，比饱和脂肪醚(1110 厘米$^{-1}$) 波数高。其次有 $CH_2{=}CH-$基中的 C—H 面外弯曲振动峰 ($\delta_{=C-H}$) 在 960—940 厘米$^{-1}$。$\delta_{=CH_2}$ 在 820—810 厘米$^{-1}$，此峰较前峰宽大。第三个是 $\nu_{C=C}$ 吸收峰，因双键与氧相邻，吸收加强似羰基，在 1640—1620 和 1620—1610 厘米$^{-1}$为双峰，系 C—O 键旋转异构体来的，强度随浓度不同而异。与之相应的 δ_{CH_2} 峰也是双峰。

14-1-3 甲氧基醚 $\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OCH_3\right)$

甲氧基醚是比较多见的醚．它反映出连在碳上的 OCH_3 基性质，它的吸收峰范围是

开链醚高。在小分子环醚中，该峰很强。在大分子环醚中，由于醚氧成分占的比重小，如在 1，2-环氧十四烷中，吸收峰相对强度很弱。很难同其它官能团的峰区别。

三元环醚第三个特征峰是三元醚环的骨架振动吸收，在 950—863 厘米$^{-1}$和 865—786 厘米$^{-1}$二个区呈中强峰；多数是在 910 厘米$^{-1}$和 830 厘米$^{-1}$。有一些三元环醚只在低波数区有吸收峰。推测分子中有无三元环醚，以上述二个区的峰为主要依据。但因其处指纹区，指认有一定困难，参看羟基马桑毒素红外图 14-1。环氧同双键共轭，C—C(O)—C=C 后，后一峰往低波数移至 818 厘米$^{-1}$。

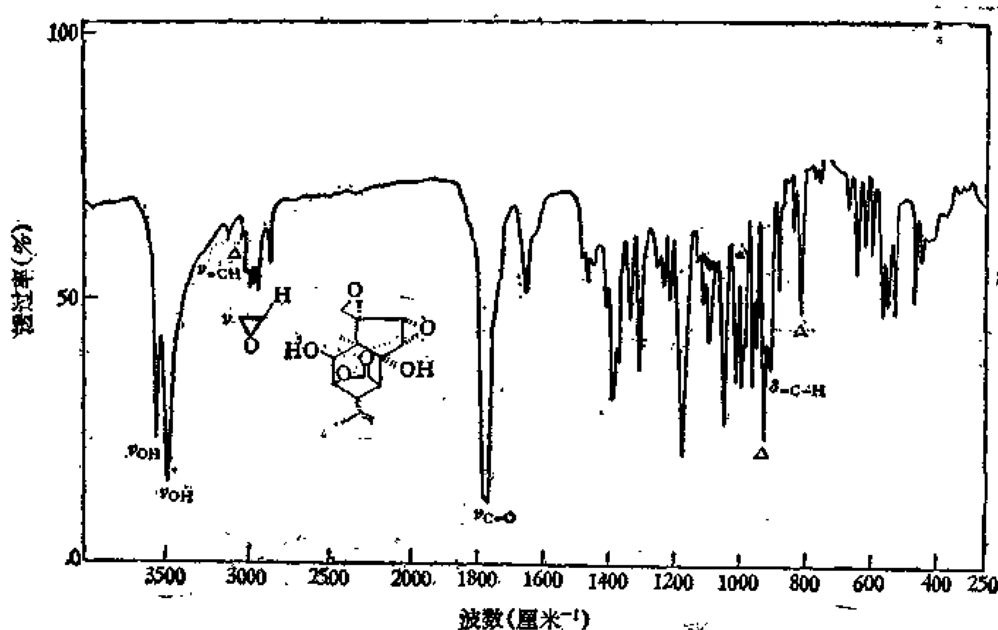
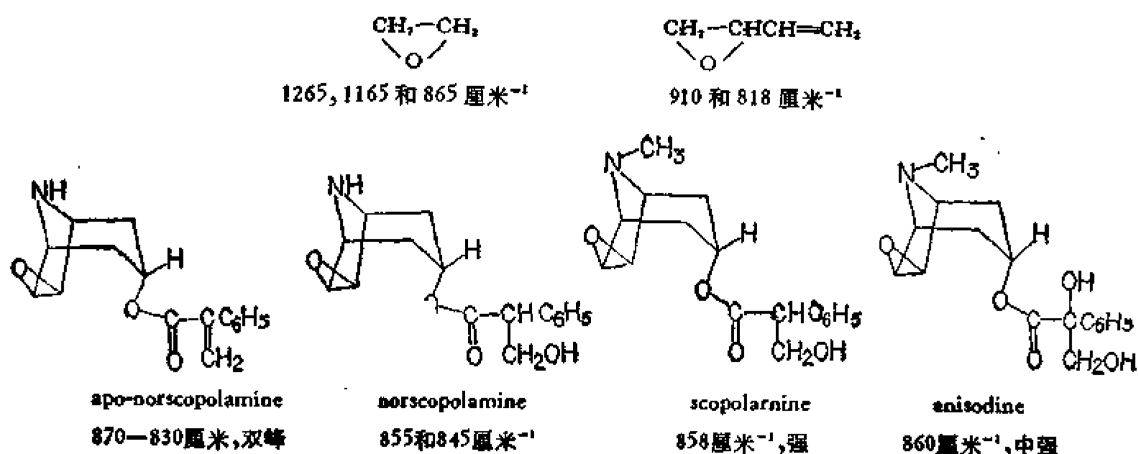
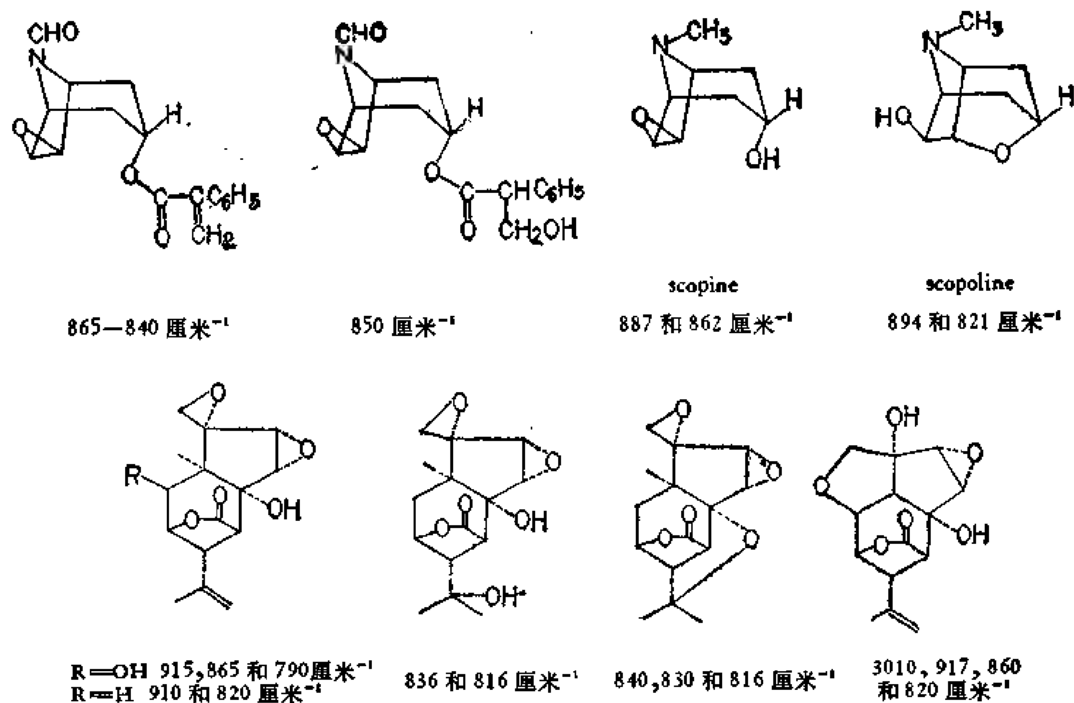


图 14-1 羟基马桑毒素，KBr 片
△峰可指认为三元环氧特征峰

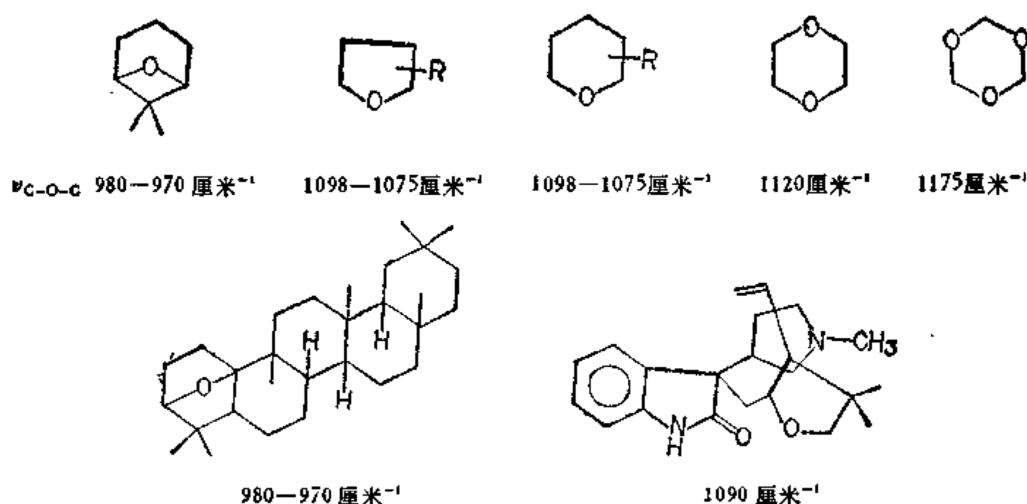
天然界含有三元环氧的化合物并不乏例。如莨菪植物中的东莨菪碱和樟柳碱等。马桑寄生植物中的倍半萜成分羟基马桑毒素等。有关它们的三元环氧特征峰波数列于下述结构式之下：





14-2-2 四元以上环醚

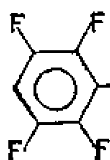
环变大，张力减小，C—O—C键的伸缩振动频率逐渐接近开链醚，对比下列不同环醚数据可见一般。



14-3 芳 香 醚

14-3-1 芳香-脂肪醚

属芳香部分的═C—O—C伸缩振动在 1280—1220 厘米$^{-1}$，中心是 1250 厘米$^{-1}$，为强吸收峰。脂肪部分的═C—O—C振动波数较低，位于 1055—1000 厘米$^{-1}$，强度略逊

于前一峰．多氟取代的甲氧基芳醚，如  ，高波数(～1250 厘米$^{-1}$)处无峰．此类醚中最常见的有二种：

(1) 芳环上的甲氧基：Ar—OCH_3，有如下若干吸收峰．

$\nu_{as}CH_3$ 2950 厘米$^{-1}$，与正常碳甲基的 ν_{as} 2960 厘米$^{-1}$相差极微，但脂肪族的甲氧基比它高，位于～2980 厘米$^{-1}$．

ν_s CH_3 2850 厘米$^{-1*}$，低于正常 CH_3 的 ν_sC—H 2874 厘米$^{-1}$．高于亚甲二氧基(2778 厘米$^{-1}$)，为 CH_3O—Ar 特征峰之一，可用于区分二者．脂肪族的甲氧基 CH_3—O—R 位于～2820 厘米$^{-1}$．容易为石蜡的 C—H 峰掩没，因此鉴定 CH_3O 最好不要用液体石蜡研糊．

(2) 芳香环上亚甲二氧基(Ar$\langle$O O$\rangle$$CH_2$) 吸收峰有八个以上，其中标 * 者为其主要特征峰．

a. 2941—2890 厘米$^{-1}$，弱峰，为 $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}O—\\O—\end{matrix}$ 基中二个 C—H 键共振干扰裂为双峰，此高波数峰与一般 C—H 峰重叠，在鉴定上无价值，除非在不含烃基的纯芳香化合物中才有意义．

b. 2820—2710 厘米$^{-1*}$为 ν_sCH_2，波数超出一般 ν_{C-H} 的范围，并比 Ar_{OCH_3} 波数低些，故其特征性较强． 但与 CHO 及 —CH_2N— 基中的 C—H 峰不易分辨． 该峰在液态，四氯化碳溶液和溴化钾片中为尖峰．石蜡糊相中为宽峰．

c. δCH_2～1480 厘米$^{-1}$虽是 $CH_2\langle\begin{matrix}O—\\O—\end{matrix}$ 基中的 CH_2 弯曲振动吸收，还是比较强的，但它同脂肪族 CH_2 出现在同一区，故无实用价值．

d. 1376—1350 厘米$^{-1}$峰，强度可变． C—CH_2—C 基也在此区有吸收．此峰在确定亚甲二氧基上虽然用处不大，但在区分 CH_3O 上很重要，因为后者此区无峰．

e. 1266—1227 厘米$^{-1}$为 ν_{as}=C—O—C，有时发生分叉，与环氧乙烷、酸、酯等分子中 C—O 键吸收峰同区．该峰大多出现在～1250 厘米$^{-1}$，呈尖峰．

f. ～1040 厘米$^{-1}$为 ν_s=C—O—C．甲氧基和乙氧基也均在此区有峰．

g. 940—915* 厘米$^{-1}$为环醚骨架振动峰，是亚甲二氧基的主要特征峰． 因为 CH_3O 和 C_2H_5O 等此区无吸收．

h. 725—712* 厘米$^{-1}$． KBr 片相虽较弱，但很清楚．有时为强峰的肩形式存在，是又一个特性较强的峰．

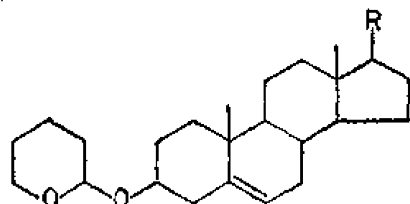
14-3-2 双芳醚

此类醚只有 1280—1220 厘米$^{-1}$一个强峰，少数在此处呈强的双峰． 比脂肪醚波数(～1110 厘米$^{-1}$)高．

上述二类醚在 <3030 厘米$^{-1}$区应有芳香 C—H 振动峰． 在 1660—1420 厘米$^{-1}$区内应有 2—4 个芳香骨架振动特征峰．

14-4 缩醛和缩酮

五十年代的工作把 1200—1000 厘米$^{-1}$区的四个吸收峰（1190—1158，1143—1124，1098—1063 和 1056—1038 厘米$^{-1}$）归之于缩醛和缩酮分子中的 C—O—C—O—C 键的振动吸收。缩醛在 1116—1105 厘米$^{-1}$处比缩酮多一个峰。但是后来发现凡是二氧六环



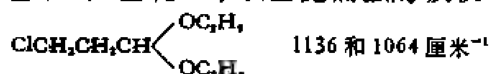
吡喃醚
1135(中)，1112(中)
1077(中)，1057(中)

类化合物在此区内同样有吸收峰，因此很难肯定是缩酮类的特征峰。

六元哌喃糖是缩醛结构，可根据其 C—H 的弯曲振动峰位置区分端基差向异构体（α 和 β-，见第五章糖部分）。

后来认为缩醛分子中 C—O—C—O—C 不对称伸缩振动峰在 1145—1129 厘米$^{-1}$，比亚甲二氧基的相应峰波数低一些(～1250 厘米$^{-1}$)，对称伸缩振动峰在 900—800 厘米$^{-1}$ [*Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1615 (1961)]。

缩醛、缩酮与醚的区分：三者的区别，在固相光谱中通常是以出现峰的多少为依据。缩酮类在 1175—1055 厘米$^{-1}$区出现二个以上宽而强的吸收峰，而醚类的 C—O 键虽也在



1110 厘米$^{-1}$有强吸收，但往往是一个单峰的为多，如二丙醚在 1124 厘米$^{-1}$呈一个强宽峰。

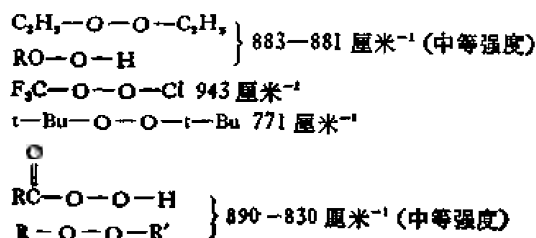
缩醛同缩酮虽前者有醛基上氢的特征峰(～2825 厘米$^{-1}$)可资区分，但由于该峰紧靠脂肪的 C—H 峰，确认是有一定困难的。

14-5 过氧化合物（R—O—O—R′）

由于过氧化合物中—O—O—是对称的，偶极矩变化很小，因此红外光谱上表现为弱的吸收峰。加之—O—O—基的质量和键力常数均与 C—O 和 C—C 键近似，因此它的特征峰较难确定。只有在拉曼光谱中是强吸收，容易肯定。

14-5-1 脂肪族过氧化合物

双氧水在 877 厘米$^{-1}$处一个弱吸收峰与氘代双氧水(D—O—O—D)的波数相同，加之下列诸化合物均在 890—771 厘米$^{-1}$之间有一个中等强度的吸收峰。氟代物超过上述波数较多，故将此区峰指定为—O—O—键的伸缩振动特征峰。



由于该峰出现在指纹区，容易同其它来源的峰发生混淆，或受到干扰，故对一个结构未知的化合物实用价值有限。唯有在鉴定一个已知化合物是否有过氧物存在时才有意义。如叔丁醇在 813 厘米$^{-1}$处出现吸收峰，则可肯定该醇中含有过氧化合物，因为纯叔丁醇该处是无吸收峰的。又如抗疟新药青蒿素在 880 厘米$^{-1}$出现明显的尖峰可为分子中有过氧基的佐证(图 14-2)。或者用过氧化合物的前身作对照能较好的说明问题。

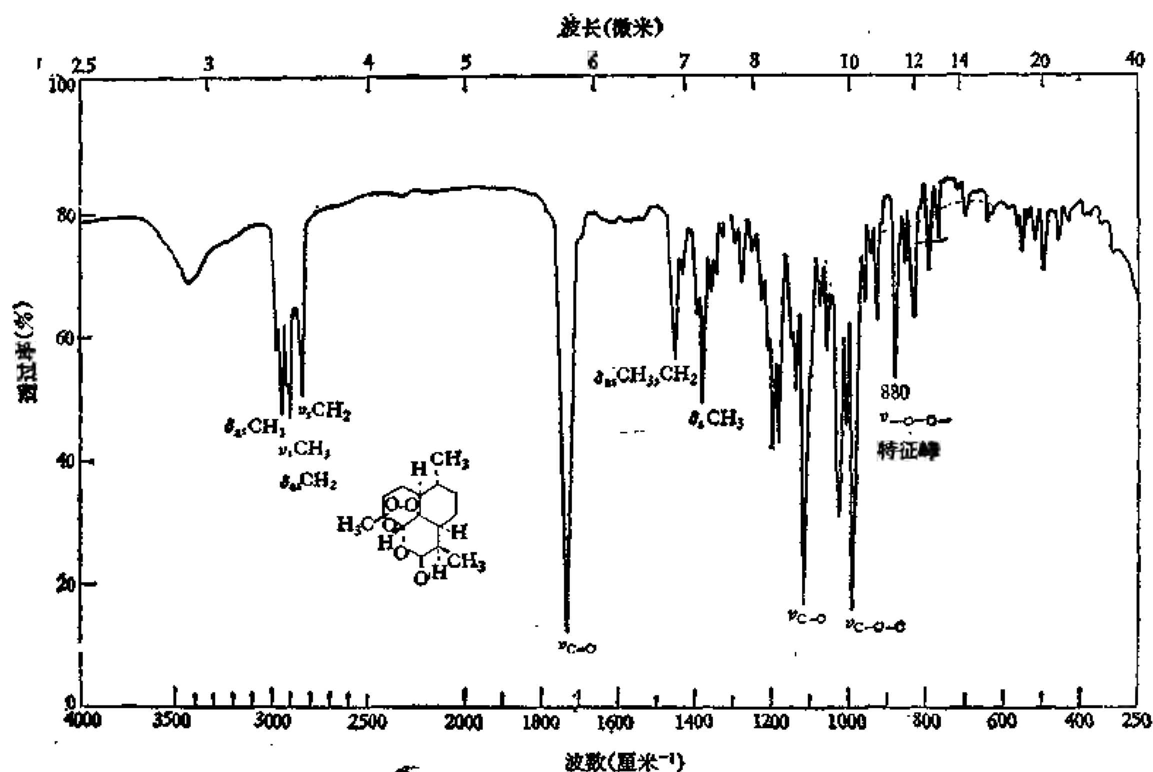
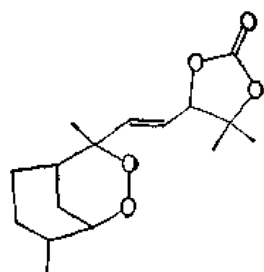
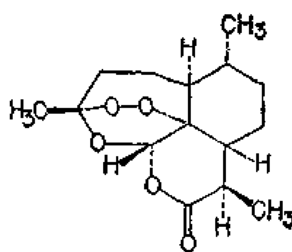


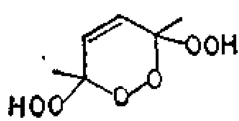
图 1-42 抗疟药青蒿素，KBr 片

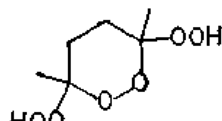


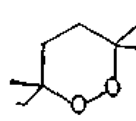
鹰爪甲素碳酸酯 870 厘米$^{-1}$(弱)

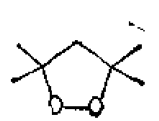


青蒿素 880 厘米$^{-1}$(中)









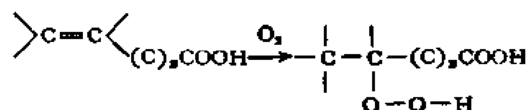
ν_{-O-O-} 871

νOH 3390, 3310
ν_{-O-O-} 860

869(三级碳上过氧化合物)

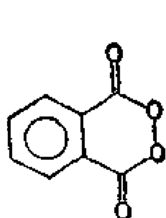
869(中)

不饱和脂肪酸易自氧化，产生过氧化基，该基团在近红外区 6849 和 4831 厘米$^{-1}$出现特征峰。

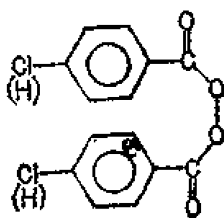


14-5-2 芳香族过氧化物

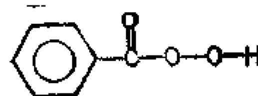
芳香过氧化合物在 1000 厘米$^{-1}$附近有一个较强的吸收峰，它的波数比脂肪过氧物大。



~1000 厘米$^{-1}$



~1000 厘米$^{-1}$



1030 和 880 厘米$^{-1}$

如过氧苯甲酰以前有人报道其 O—O 基的吸收峰为 883 厘米$^{-1}$，后来发现该峰系杂质峰，纯品该处无吸收。

如果是脂肪-芳香过氧化合物(Ar—O—O—R)，则在 870 厘米$^{-1}$和 1000 厘米$^{-1}$附近分别出现吸收峰。

14-6 臭氧化合物

臭氧化合物 在 1110—1050 厘米$^{-1}$ 的峰可能是 C—O 键伸缩振动吸收。950 厘米$^{-1}$可能是 O—O 键的伸缩振动峰。

双键臭氧化反应如在四氯化碳溶液中进行，可以随时取样用红外光谱对上述吸收峰跟踪观察 [*Helv. Chim. Acta*, **35**, 345(1952)]。

第十五章　含硫化合物

含硫原子的各类有机物如硫醇、硫酮、硫化物、砜、亚砜以及磺酰基化合物等均在本章讨论。但硫醇酯 $\left(\mathrm{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-SR'}\right)$ 和硫代内酯已分别在 12-4-11 节和 12-5-5 节中讨论，硫代酸 $\left(\mathrm{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-SH}\right)$ 已在 12-9-10 节讨论。

15-1　硫　　醇

硫醇类的特征峰有 S—H 键的伸缩振动 (ν_{SH})。因硫原子的质量比氧原子大，因此它的振动波数比 ν_{OH} 的高。在近红外区有其倍频。如果硫原子与亚甲基相连 ($-CH_2-SH$)，将有面外弯曲振动(δ 面外$-CH_2SH$)。此外还有 C—S 键的伸缩振动。今将它们的波数及相对强度列于表 15-1。

表 15-1　硫醇特征峰位置(厘米$^{-1}$)

(1) ν_{SH}	2600—2500 厘米$^{-1}$(弱)	游离 SH 吸收峰位置偏于高波数，多数在 2590 左右，在浓溶液中移至 2574，芳香硫醇的峰比脂肪硫醇的强
(2) $2\times\nu_{SH}$	~5000 厘米$^{-1}$	为 SH 伸缩振动的倍频
(3) δ_{CH_2-S}	2700—2630 厘米$^{-1}$	为 CH_2S 基频的倍频，一般在链长的化合物中出现较多
	1420—1450 厘米$^{-1}$(中)	巯基同 CH_2 相连的面外摇摆振动吸收，波数低于 CH_2-C
(4) ν_{C-S}	715—625 厘米$^{-1}$(弱)	在指纹区，不容易指定

巯基伸缩振动峰位置与相的关系不大，由凝聚态(纯液)到稀溶液波数变动很小，它在一般情况下没有羟基、氨基等那样强的氢键效应。以前认为无自身缔合，晚近的研究表明还是有的。如苯硫酚的 SH 双峰的强度与浓度有关。稀溶液中游离 SH位于 2591 厘米$^{-1}$，浓溶液中移至 2574 厘米$^{-1}$，降低约 20 厘米$^{-1}$。在遇到碱性物质时 $\left(\mathrm{SH\cdots N}\langle\right)$，氢键也有表现，$\nu_{SH}$ 吸收峰强度变宽变弱。峰变宽的程度大于波数的变动。丁基硫醇和苯硫酚等在乙醚溶剂中无变动；转入苯胺溶液后，波数稍有下降；当进入碱性强的吡啶溶剂后，降低 80 厘米$^{-1}$之多。

脂肪硫醇(RSH)中 R 基增大，ν_{SH} 波数稍稍降低，如：

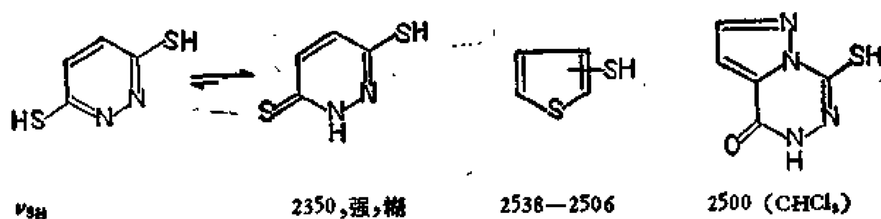
	H_2S	CH_3SH	C_4H_9SH	t-C_4H_9SH
ν_{SH}	2597 厘米$^{-1}$	2597 厘米$^{-1}$(气)	2580 厘米$^{-1}$	2571 厘米$^{-1}$

芳香硫酚的 ν_{SH} 波数与芳环上取代基的位置和受电性影响不像其它官能团那么明显，只有氨基和羧基等影响较大。

	C_6H_5-SH	O_2N-C_6H_4-SH	H_3C-C_6H_4-SH	H_3CO-C_6H_4-SH
ν_{SH}	2591 厘米$^{-1}$	2587 厘米$^{-1}$	2580 厘米$^{-1}$	2572 厘米$^{-1}$

	H_2N-C_6H_4-SH	HOOC-C_6H_4-SH	Br-C_6H_4-SH	SH-C_6H_4-OH(NH_2)
ν_{SH}	2559 厘米$^{-1}$	2558 厘米$^{-1}$	2570 (对位)厘米$^{-1}$ 2575 (间位)厘米$^{-1}$	2547 厘米$^{-1}$(分子间缔合) 2535 厘米$^{-1}$(分子内氢键)

杂环上的巯基处于环氮原子的 α 或 γ- 位上，大部分异构为酮式 (thione form)。但是 α 或 β 巯基噻吩却显示出正常的巯基，而不是酮式。



ν_{SH}	2350，强，宽	2538—2506	2500 ($CHCl_3$)

15-2 硫化物和二硫化物

15-2-1 硫化物

有机硫化物 C—S—C 键在 705—570 厘米$^{-1}$之间有吸收峰。如果同乙烯基相连，降低60 厘米$^{-1}$。表 15-2 列出饱和和不饱和硫化物的吸收峰位置。

表 15-2 各类硫化物的吸收峰位置(厘米$^{-1}$)

RCH_2S—	660—630	甲基硫化物超出此范围在705—685
R_2CH—S—	630—600	
R_3C—S—	600—570	
C=C—C—S—	~640(强—中)	如 (环己烯基)—S—(环己烯基)、(环己基)—S—(环己烯基)
CH_2—CH_2 (环硫乙烷，S 成环)	1196	634 厘米$^{-1}$

15-2-2 二硫化物

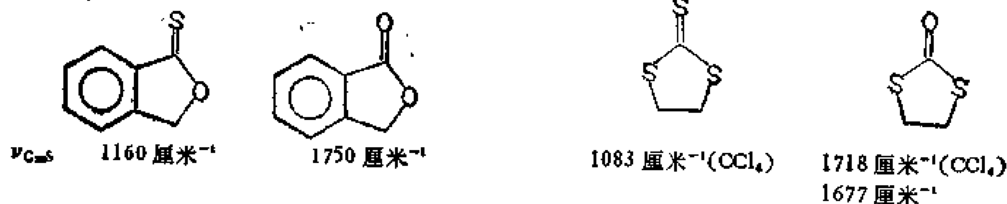
二硫化物的 ν_{-S-S-} 在 540—505 厘米$^{-1}$区，为二个弱吸收，实用价值不大。它们在拉曼光谱中是强吸收，有实际意义。确切位置与硫键上所连基团有关。芳香基和分叉烷基波数大于直链烷基。具体数据见表 15-3 所列。

表 15-3 二硫化合物 ν_{S-S} 波数(厘米$^{-1}$)

(1) 直链 R—S—S—R′	525—510 区二个弱峰
环己基—S—S—环己基	510
(2) 分叉 —C—S—S—C—	>545，弱峰
t-Bu—S—S—*t*-Bu	543
(3) 芳香 Ar—S—S—Ar	540—520

15-3 硫羰基化合物

>C═S 键极化度小于 >C═O 键，因此振动波数比后者低，二者约差 1.5 倍左右 $\left(\frac{\nu_{C=O}}{\nu_{C=S}} = 1.5\right)$，例如：



二者吸收强度比差别也很悬殊。羰基通常均是强吸收，而 C═S 吸收弱得多。加之含 C═S 官能团的种类甚多，如硫代酮，硫代酰胺，硫代酸酯以及黄原酸酯等，因此吸收峰范围较难指定。有人将范围指定为 1550—850 厘米$^{-1}$，宽得失去了实用价值。

凡是烷基、芳香基、烷硫基及烷氧基等取代在硫羰基碳上的化合物，吸收峰范围较窄，大多在 1270—1020 厘米$^{-1}$区。当溶剂性质改变，该区某峰产生移动，可将其指定为 C═S 键吸收峰。

下面分类详述。各类硫羰基化合物特征峰数据列入表 15-4。

15-3-1 硫代或硒代酰胺

酰胺分子中羰基氧原子被硫取代后，由于硫的质量比氧大，质量效应促使 $\nu_{C=S}$ (1150 厘米$^{-1}$)出现在比酰胺低的波数区。同酰胺另一个不同处是硫代酰胺氘化，只影响酰胺峰 II，而不影响酰胺峰 III，因为在硫代酰胺中，共轭效应(+C)很小，致使 C—N 频率未能升高到足以与 NH 弯曲振动频率邻近到能偶合的程度。峰 III 纯粹是 C—N 键产生的吸收，因此对相也不敏感。

表 15-4 各类含硫羰基的化合物特征峰数据(厘米$^{-1}$)

	ν_{NH}	δ_{NH}	$\nu_{C=S}$	ν_{CN}
(1) 硫代酰胺				
$R-C(=S)-NH_2$	3503 3384	1665—1540,强	1300—1100,弱	1290 固相
$R-C(=S)-NHR'$	反式 3430—3390 顺式 3400—3365	1550—1520	1150	1400 稀溶液
2-H_5C_2-吡啶-4-$C(=S)NH_2$	3250	1595	1150	1288

化合物	$\nu_{C=S}$
吡咯烷-2-硫酮(S=C,NH 五元环)	1109
O=C–C(=S)–NH 五元环	1171
RN 吡啶-4-硫酮(=S)	1119—1106
NR 吡啶-2-硫酮(=S)	1142—1086
EtOOC、HO、EtOOC、OH 取代 NH 吡啶-2-硫酮(=S)	1268
$RS-C(=S)-NH_2$	1490—1470
$(RHN)(XS)C=S$	1542—1480
$Cl-C(=S)-NMe_2$	1724 弱,1515 宽

(2) 硫脲、缩氨基硫脲(为 $>N-C(-)=S$ 特征峰)	$H_2N-C(=S)-NHR$	$H_2N-C(=S)-H$
ν_1	1613—1471	1432
ν_2	1400—1130	1287
ν_3	753—700	843

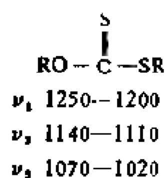
化合物	
Ar–N 四唑并环硫酮(S=C,NH)	1359—1338
六元环 HN–C(=S)–NH	1208

(3) 硫酮	$\nu_{C=S}$
$R_2C=S$	1270—1245(二聚体)
$Ar_2C=S$	1225—1205
$R_2C=CH-C(-)=S$	1156—1143
X 杂环己二烯-4-硫酮,X=O或S	1156—1089
$F_2C=S$	1368
$(Cl)F(Br)C=S$	1130—1125
$Cl_2C=S$	1121
硫代樟脑(双环,C=S)	1180

(4) 二硫代羧酸酯	$\nu_{C=S}$
$R-C(=S)-SR$	1225—1190
$C_2H_5-C(=S)-S-t\text{-}Bu$	1172(固相) 1153(液体)
$C_2H_5-C(=S)-S-C_2H_5$	1187

ν_{NH}	δ_{NH}	$\nu_{C=S}$	ν_{CN}
1258;900 和 630 (ν_{C-S-C})	1130	1173—1152	1047

(5) 黄原酸酯 (xanthate)



ν_1 1250—1200

ν_2 1140—1110

ν_3 1070—1020

硫代或硒代五元和六元内酰胺化合物的 $\nu_{C=S}$ 和 $\nu_{C=Se}$ 分别在 ~1115 和 1085厘米$^{-1}$. 另外应有 ν_{CN}1600—1400 厘米$^{-1}$、ν_{NC} 和 β_{NH} 1400—1200 厘米$^{-1}$及 γ_{NH}750—650厘米$^{-1}$等吸收峰 [*J. Chem. Soc.*, 1033 (1969)].

15-3-2 硫脲及缩氨基硫脲

二类化合物都有>N—C(—)=S 官能团,它们均在三个区内有吸收峰:ν_1 1570—1395 厘

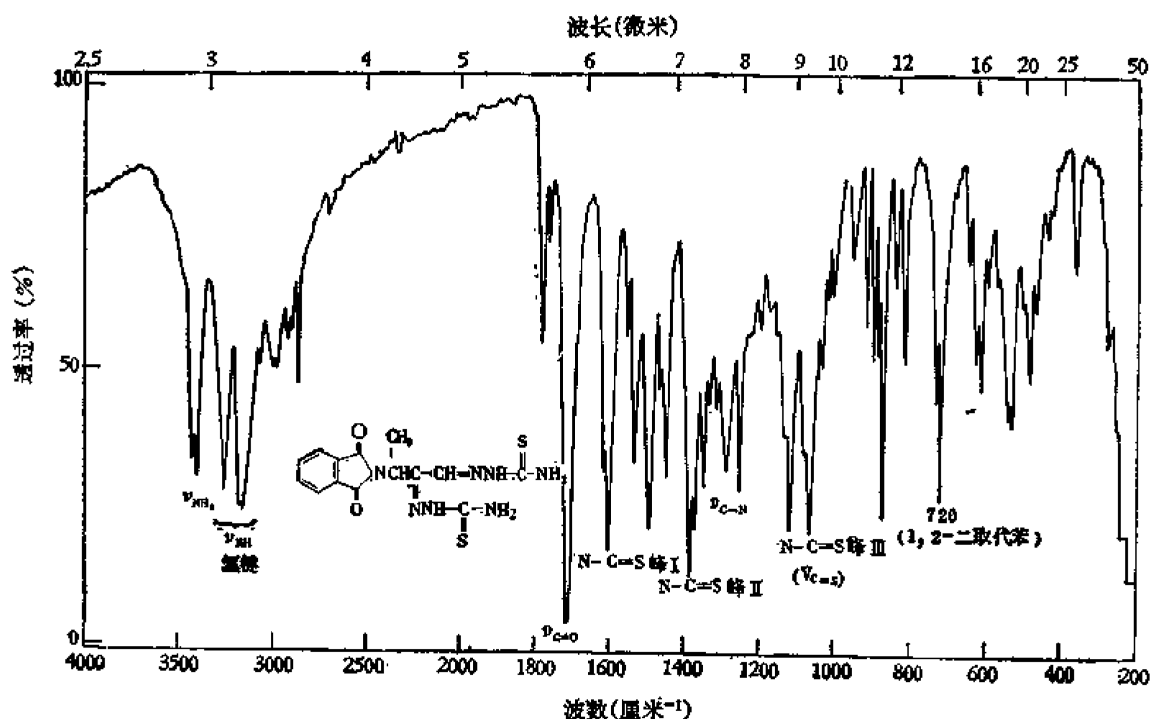


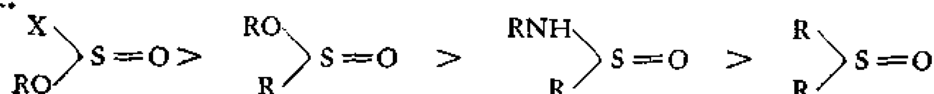
图 15-1 抗病毒药酞丁安, KBr 片

米$^{-1}$，ν_2 1420—1100 厘米$^{-1}$及 ν_3 1140—940 厘米$^{-1}$. 分别称之为N—C═S 峰 I、II 和 III，见抗病毒药酞丁安(图 15-1). 有人将其指定为 $\nu_{C-N}+\delta_{NH}$ 的偶合. 有的指定为 $\nu_{C=S}$.有的将高波数峰指定为 ν_{as}—N—C═S；低波数峰为 ν_s—N—C═S，各说不一.

15-4 亚 砜 (RSOR′)

硫和氧结合的官能团种类较多，如亚砜 (sulfoxides)、砜 (sulfones)、磺酰氯 (sulfonyl chlorides)、磺酰胺 (sulfonamides)、磺酸酯 (sulfonates) 及磺酸盐 (sulfonic salts) 等.它们的特征峰均处于指纹区，但因吸收很强，所以还是可以识别的.

S═O 基的硫原子上连有电负性取代基后，$\nu_{S=O}$ 向高波数移动，移动幅度与电负性大小有关.

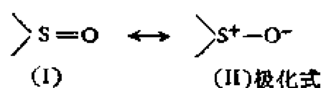


如砜的 $\nu_{S=O}$ 波数比亚砜的高，磺酰氯则更高. 今将 S═O 特征峰波数列于表 15-5.

表 15-5 X—SO—Y 型化合物中 $\nu_{S=O}$ 波数(厘米$^{-1}$)

$^-$O(R)>S═O 亚硫酸盐	R(R)>S═O	RNH(R)>S═O	RS(RS)>S═O	RHN(RHN)>S═O
~1090 和 980	1050±20	1060—1037 (二聚体，双峰)	~1105	1120 (二聚体，双峰)
HO(R)>S═O 亚磺酸	RO(R)>S═O 亚磺酸酯	Cl(R)>S═O 亚硫酰氯	Cl(RO)>S═O	RO(R′O)>S═O 亚硫酸酯
~1090	1130±20	~1150	1213	1180±30
R₂N(F)>S═O	Cl(Cl)>S═O	C_6H_5—O(C_6H_5—O)>S═O	F(F)>S═O	
~1215	1231	1245	1312	

S═O 基伸缩振动按波数考虑应是极化式.



是极强的吸收峰.烷基亚砜或芳香亚砜大体相同，因为该官能团与 >C═O 不同，芳环同棱锥形的 SO 基不处于一个平面内，无共轭效应，只有电性效应对其有影响. 同样环亚砜的 S═O 基与环的大小无关. 硫原子连其它电负性取代基后，I 式比 II 式稳定，故波数升高.

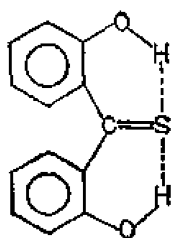
基于 SO 基极性较大，改变测试态或相，峰的位置就会变动. 固相的波数比四氯化碳溶液低 10—20 厘米$^{-1}$. 与溶剂性质也有关. 如二甲基亚砜在已烷中的波数比在四氯化碳中高 13 厘米$^{-1}$. 在有氢键的溶剂中，能形成氢键，向低波数移动更甚. 因此可以采用有氢键的极性溶剂和氘甲醇(CH_3OD)或酚与亚砜发生缔合，使 ν_{SO} 峰向低波数方向大幅度移动. 可用上述手段确定 SO 的伸缩振动峰. 此外分子内氢键或与金属螯合也使 ν_{SO} 波数降低. 表 15-6 列有各类亚砜的 ν_{SO} 数据.

表 15-6 各类亚砜在不同相中的 ν_{SO} 波数(厘米$^{-1}$)

(1) 烷基亚砜 ν_{SO} {1070—1030 极强(非极性溶剂), 1055—1010,极强(氯仿溶液)}, ν_{C-S} 720—570, δ_{SO} 535—497

$CH_3S(O)CH_3$	$(CH_3)_3S^+(O)\ I^-$	$t\text{-}C_4H_9S(O)C_4H_9\text{-}t$	$CH_3S(O)CH_2CH_2CH_2S(O)CH_3$	$CH_2=CHS(O)CH_3$	$CH_3CH=CHS(O)CH=CHCH_3$
1057(液体)	1231(糊)	—	—	1070	1047
1072(CCl_4)	1232(KBr)	1016	1017	—	—
1055($CHCl_3$)		1012	1045	—	—

$F-S(O)-F$	$Cl-S(O)-Cl$	$Br-S(O)-Br$
1312	1231	1121
530(δ_{SO})	344(δ_{SO})	267(δ_{SO})


994(氢键螯合)

$[CO(DMSO)_6]^{+2}$	$PtCl_2\cdot2(CH_3)_2SO$
960 或 1000	1157—1116
(金属螯合)	(同左)

(2) 脂环亚砜

	硫杂环己烷亚砜	硫杂环戊烷亚砜	1,4-二噻烷单亚砜	1,4-二噻烷二亚砜(反式)	1,4-二噻烷二亚砜(顺式)
KBr	1037	1035	1019	1023	1047, 1032, 1012 (糊)
CCl_4	1034	—	—	—	
$CHCl_3$	1020	1029	1044	1036	1055

(3) 芳香亚砜 ν_{SO} 1055—1040, δ_{Ar-S} 700—685

	$p\text{-}H_3CO\text{-}C_6H_4S(O)CH_3$	$p\text{-}O_2N\text{-}C_6H_4S(O)CH_3$	$C_6H_5S(O)$–CH	$C_6H_5S(O)C_6H_5$
$CHCl_3$	1045	1054	1042	1041
CCl_4	1055			1051

(4) 硫醚亚砜 (RSSOR) ν_{S-SO} 1108—1096 (非极性溶剂), 1091—1075(氯仿)

	$CH_3S(O)SCH_3$	$CH_3S(O)SAr$	$ArS(O)SCH_3$	$ArS(O)SAr$
CCl_4	1097	1101	1104	1108
$CHCl_3$	1075	1078	1088	1091

	4-O₂N-C₆H₄-S-S(O)-C₆H₅	4-O₂N-C₆H₄-S(O)-S-C₆H₅	C₆H₅-S(O)-S-C₆H₄-4-OCH₃	4-H₃CO-C₆H₄-S(O)-S-C₆H₅
CCl_4	1110	1114(芳环吸电子基)	1106	1099(芳环推电子基)
$CHCl_3$	1104	1098	1090	1090

(5)(其它)

$Cl_2C=S=O$		$C_6H_5N=S=O$		4-Me_2N-$C_6H_4N=S=O$		4-O_2N-$C_6H_4N=S=O$	
ν_1	1156(液)	ν_1	1303(液)	ν_1	1309 (CCl_4)	ν_1	1303 (CCl_4)
ν_2	1052	ν_2	1288	ν_2	1292	ν_2	1293
				ν_3	1272		

15-5 砜 类

砜类化合物在有机溶剂中的溶解度较差，故其红外光谱多数为固相所测．砜的官能团 SO_2 与亚砜有所不同，它的伸缩振动有二个强峰：ν_{as} 1350—1290 厘米$^{-1}$，ν_s 1160—1120 厘米$^{-1}$(而亚砜只有一个)．此外还有弯曲振动 δ_{SO_2} 610—525 厘米$^{-1}$，参看肌松药芬那露红外光谱(图 15-2)．

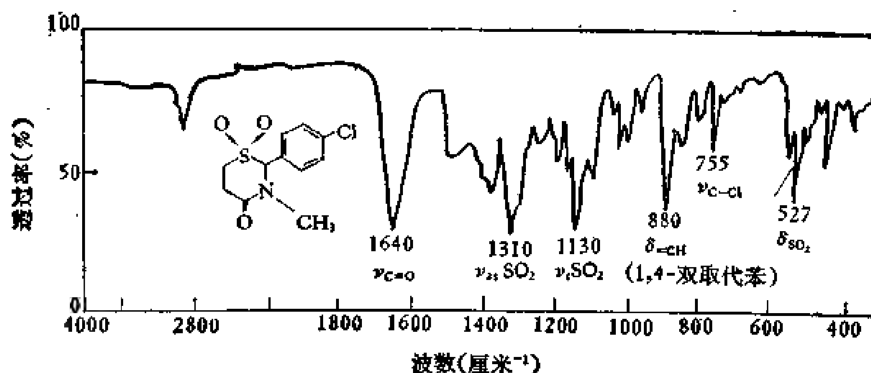


图 15-2 肌松药芬那露，KBr 片

ν_{SO_2} 在固相中常分裂为一簇强峰．主峰二旁有数个亚峰，或强或弱，是可变的．因此不好肯定其确切位置．有人取数个峰的平均值、有人取其中最强的一个作为 ν_{SO_2} 特征峰(参看 4-3-4 节中痺菜素图)．

在溶液中上述峰归并为二个强峰，有肩存在．不对称伸缩振动(ν_{as})在1350—1290 厘米$^{-1}$；对称伸缩振动(ν_s)在 1160—1120 厘米$^{-1}$．它们不受质量效应影响．与硫原子上取代基的电负性有关，多半按下列顺序升高波数：



从图 15-3 中可以看到各种不同环境的 SO_2 基 ν_{as} 和 ν_S 吸收峰之间存在线性关系。因此可以从一个特征峰的波数推定另一峰的位置 [J. Chem. Soc., 863 (1957)].

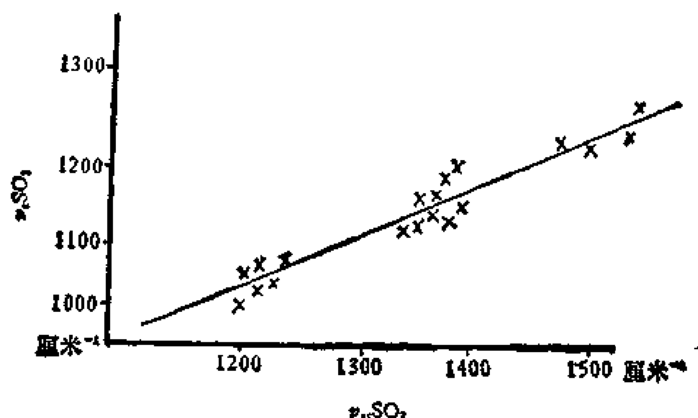


图 15-3 不同环境的 SO_2 基二种伸缩振动峰波数的线性关系

不对称伸缩振动和对称伸缩振动之间有偶合作用。偶合的强弱取决于 O═S═O 基

表 15-7 各种砜的 SO_2 特征峰位置 (厘米⁻¹)

	ν_{as}	ν_S	$\delta_{面内}$	$\delta_{面外}$		ν_{as}	ν_S	δ
(1) 脂肪砜	1350—1290	1160—1120	610—545	525—495	(2) 芳香砜	1376—1358	1175—1140	610—545
$(n\text{-}C_3H_7)_2SO_2$	1322	1136						
$(CH_2{=}CH)_2SO_2$	1332	1139			$C_6H_5-SO_2CH_3$	1334 1318	1160 1135	(液态)
H (环己基)—SO_2CH_3	1309 1321	1138 1144		(液态)	$C_6H_5-SO_2CH{=}CH_2$	1325	1153	($CHCl_3$)
$C_6H_5-SO_2CH_2-CO-$(1-甲基咪唑基)	ν_1 1350 ν_2 1315 ν_3 1300	1150			$H_2N-C_6H_4-SO_2CH_3$	1282	1140	(研糊)
(R-芴-9-基 SO_2)	1328—1318	1167—1152		(分叉)	$C_6H_5-SO_2-C_6H_5$	1326 1319	1161 1155	(CS_2) (研糊)
(环丙基 SO_2)	1310	1168		(纯液)	$(H_3C-C_6H_4)_2SO_2$	1328	1158	
(环戊基 SO_2)	1298	1143		(同上)	$(O_2N-C_6H_4)_2SO_2$	1341	1163	(CS_2)
					Ar—SO_2—Ar—Ar	1282	1144	
(Ar, Ar 取代萘并环丁烯 SO_2)	1298	1130			(R 取代吩噁噻 S,S-二氧化物)	1327—1304	1177—1157	
					(硫色满 S,S-二氧化物)	1324	1157	

的键角大小。180° 键角偶合最大，90° 角就无偶合。SO_2 吸收峰与键角有直线关系。从吸收峰的位置可以推出键角的大小 [Can. J. Chem., 41, 2074 (1963)]。

相和缔合效应能使上述峰移动约 20 厘米$^{-1}$。固相或纯液因有缔合，波数低于四氯化碳溶液 10—20 厘米$^{-1}$。有氢键的溶剂中降得更多。二个峰的相对强度通常是主峰大于亚峰，如 $C_6H_5(CH_3)SO_2$ 1297 厘米$^{-1}$强于 1285 厘米$^{-1}$。改变相后，位置变动的同时，强度也发生倒置。

诱导效应的作用较小。芳香砜仅比脂肪砜的波数略高。磺酰胺比砜的波数高是由于氮原子较强的电负性引起的。

在 β-双砜 (β-disulfones) 和 β-羰基砜 (β-ketosulfones) 中虽存在烯醇化作用，如同 β-双酮有氢键螯合，但 SO_2 基的特征峰一般是正常的。兹将各种砜的特征峰数据列于表 15-7。

15-6 磺酰基化合物

15-6-1 磺酰卤 (RSO_2X)

因砜基上连有电负性原子，诱导效应使 $\nu_{as}SO_2$ 及 ν_sSO_2 波数高于砜类。卤素的电负性越强，移动幅度越大。酰氟的波数越出一般范围(见表 15-8)。

15-6-2 磺酰胺 (R—SO_2N<)

磺酰胺与酰胺不同，后者氮上烷基取代后，氮的孤电子对移向羰基，键变长，振动波数降低。磺酰胺的 SO_2 基立体与羰基不同，S=O 的 π 电子云同氮的孤电子对不在一个平面内，故不共轭，振动频率只受氮原子诱导效应的影响，因此 SO_2N< 的波数反比砜 ($>SO_2$) 的波数高：

	$CH_3SO_2NH_2$	$CH_3SO_2CH_3$
ν_{as}	1336 (糊)厘米$^{-1}$; 1362 (CCl_4) 厘米$^{-1}$	1311 (糊)厘米$^{-1}$; 1324 (CCl_4)厘米$^{-1}$
ν_s	1167 厘米$^{-1}$; 1162 厘米$^{-1}$	1137 厘米$^{-1}$; 1152 厘米$^{-1}$

芳香磺酰胺的 $\nu_{as}SO_2$ 峰形较 ν_sSO_2 的复杂。该类化合物大多不溶于有机相，表 15-8 中所列数据多数是在研糊中测的。

15-6-3 磺酸酯($C—SO_2·OR$)及硫酸酯($RO·SO_2·OR$)

磺酸形成的酯，硫原子直接与碳原子相连。硫酸酯是 SO_2 基二侧均与电负性氧原子连接，因此 ν_{SO_2} 波数比磺酸酯高，见表 15-8 中数据。

硫代磺酸酯 ($RSO_2·SR$) 由于硫原子电负性较氧弱，因此共轭效应大于诱导效应使 ν_{as} 及 ν_s 二个峰的波数均有所降低。

15-6-4 磺酸(RSO_2OH)、盐及其它

磺酸吸水性强，形成水合物 ($RSO_3^-·H_3O^+$, hydroxonium sulfonates)，所以早先报道的

吸收峰波数偏低（ν_{as} 1230—1120，ν_S 1080—1010 厘米$^{-1}$），系含水磺酸的吸收峰。

其它还有亚磺酸和亚硫酸酯等均列入表 15-8。

表 15-8 各类化合物中 SO_2 基特征峰位置(厘米$^{-1}$)

(1) 磺酰卤	ν_{as}	ν_S
RSO_2X	1390—1360，强	1195—1168，强
CH_3SO_2F	1412	1213
CH_3SO_2Cl	1367	1175
$CH_3CH{=}CHSO_2Cl$	1377	1163
$ArSO_2X$	1410—1368	1195—1168
C_6H_5—SO_2F	1408	1209
C_6H_5—SO_2Cl	1380	1180
H_3CO—C_6H_4—SO_2Cl	1391	1195和1175(CCl_4)
$ROSO_2F$	1510—1445	1260—1230
$ROSO_2Cl$	1452—1408	1260—1225
(2) 双磺酰胺		
$R_2NSO_2NR_2$	1340—1320	1145—1140($CHCl_3$)
$(NH_2)_2SO_2$	1356	1151(固相)
$[(n\text{-}C_3H_7)_2N]_2SO_2$	1320	1147($CHCl_3$)
$[(C_6H_{11})_2N]_2SO_2$	1320	1142($CHCl_3$)
(3) 磺酰胺		
$-SO_2N<$	1358—1300，极强	1169—1130，强(固相)
	1370—1333	1178—1159(液相)
X—C_6H_4—$SO_2NHCONHR$	1335	1160(ν_{NH} 3300，3220)
H_3C—C_6H_4—SO_2NH_2	1330	1155(研糊)
H_3C—C_6H_4—$SO_2NHC_2H_5$	1322	1161
H_3C—C_6H_4—$SO_2N(C_2H_5)_2$	1337	1161

	ν_{as}	ν_s
	1333	1179 (ν_{CO} 1715)
	1315	1175
和	1340—1310	1180—1150 (ν_{NH} 3250—3210)
	1300—1275	1163—1136 (ν_{NH} 3290—3075)
	R=H 1348	1176
	R=SO_2Ar 1397	1176
	1365	1186
(4) 磺酸酯		
R·SO_2OR, ArSO_2OR	1380—1335，强	1193—1170，强，分叉
$CH_3SO_2OCH_3$	1368	1182 (CCl_4)
	1350	1175
	1362	1189 和 1176

CH_3SO_2OAr	ν_{as}	ν_s	ν_{S-O}
$ArSO_2OCH_3$	1380	1172(CCl_4)	
$CH_3SO_2-SCH_3$	1365，宽	1189(液体)	
$ArSO_2\cdot SAr$	1310	1130	
(5) 硫酸酯	1331	1144(研糊)	
$RO\cdot SO_2OR$	80		
	1415—13	1200—1185	
$CH_3OSO_2\cdot OCH_3$			
	1415	1187(CCl_4) 1161 多重峰	
R；O—SO_3CH_3	1380	1195	
(6) 亚磺酸、酯及盐			
$R-\overset{O}{\overset{\|}{S}}OH$			
	~1090强		
$R-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-OR'$	26		
	1136—11		
$R-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-O^-Na^+$			
	1050 和 980		
(7) 磺酸及盐			
$RSO_2\cdot OH$(无水)	1350—1342，强	1165—1150，强	
$RSO_2\cdot OH\cdot H_2O$	1230—1120	1080—1010	700—600
$RSO_3^-M^+$	1192—1175	1065—1050	
CH_3SO_2OH	1190	1050	700(含水物)
$CH_3SO_2O^-Na^+$	1195	1060	
$H_3C-C_6H_4-SO_3H$	1342 1375—1370	1160 1185	(固相) (溶液)
$H_3C-C_6H_4-SO_3H\cdot H_2O$	1240	1065 1030 (研糊)	

(8) 亚硫酸酯	ν_{as}	ν_s	ν_{S-O}
RO—S(=O)—OR	~1210，强		(CCl_4)
ArOS(=O)OAr	1245		
	1220—1213		
	1224—1195		

现将 X—S($=O$)$_2$—Y 类化合物中 ν_{SO_2} 吸收峰数据归纳在表 15-9 中供对比。

表 15-9　X—SO_2—Y 类化合物的 ν_{SO_2} 吸收峰位置（厘米$^{-1}$）

X \ Y		>C—	—N<	—OH	—OR	—SR	—Cl	—F	—$O^{\ominus}$
>C—	ν_{as}	1325	1350	1350	1365	1340	1380	1400	1190
	ν_s	1140	1165	1160	1175	1150	1170	1200	1050
F_3C—	ν_{as}	1360	1380			1422	1439	1475	1270
	ν_s	1120	1200			1235	1239	1240	1030
RO—	ν_{as}	1365			1400		1452—1408	1510—1445	1200
	ν_s	1175			1200		1260—1225	1260—1230	1050
Cl	ν_{as}	1380					1437		
	ν_s	1170					1205		
F	ν_{as}	1400						1502	
	ν_s	1200						1269	

第十六章　有机磷化合物

有机磷化合物在橡胶工业和塑料工业中被广泛应用．农业杀虫剂很多是含磷的有机化合物．环磷酰胺等作为抗肿瘤的药物也已经有一段历史．加之生物体内的核酸及卵磷脂多半是含磷元素的磷酸酯．磷化合物的分布和应用相当广泛，因此红外光谱在这方面的研究工作日益丰富．

有机磷化合物中有 P—H, P—C, P—O, P—N 和 P—X 等各种化学键，以及各种酸的离子．今将它们的特征峰分述如下(参看第四章表 4-12)．

16-1　P—H 键

P—H 键在红外光谱中有伸缩振动和弯曲振动二种吸收峰．前者位于2460—2270厘米$^{-1}$，为中等强度的尖峰．其精确位置与邻近基团的性质有关．根据 P—H 的波数可以推定磷化合物的类型．

P—H 弯曲振动峰 (δ_{P-H}) 由于不同类型的化合物出现的位置变动较大，从 1015 到 897 厘米$^{-1}$，因此没有多大实用价值．只是二烷基亚磷酸酯在 979—968 厘米$^{-1}$区有一强峰．氘化后变动比较明显，有助于判断．

现将不同磷化合物的 P—H 伸缩振动和弯曲振动峰波数列于表 16-1．

表 16-1　P-H 键特征峰波数范围(厘米$^{-1}$)

化合物	结构式	ν_{P-H}	δ_{P-H}
膦酸二烷基酯	H–P(=O)(OR)–OR (RO—P(H)(OR)=O)	2450—2380	979—968，强
膦酸单烷基酯	HO—P(H)(OR)=O	2457—2427	1015—897
二烷基膦氧化物	R—P(H)(R)=O	2380—2294	同上
次膦酸酯	H—P(H)(OR)=O	2355—2310	1090—1080(面内) 940—909(面外)
二烷基膦	R—P(R)—H	2300—2270	1015—897

16-2 P—C 键

P—C 键的振动波数取决于碳原子是脂肪基还是芳香基有所不同，见表 16-2。

表 16-2 有机磷化合物 P-C 键特征峰位置(厘米$^{-1}$)

	面外 δ_{P-CH_3}	面内 δ_{P-CH_3}	ν_{P-C}
(1) 脂肪族有机磷化物			
五价磷化合物	1320—1280[1)]，中强	935—874	750—650，中
三价磷化合物	~1285	872—862	
(2) 芳香族有机磷化物			1450—1425，中 1005—995[2)]

1) 大多数化合物的峰在高波数一侧，另外有机磷杀虫剂中的 NMe_2 基在此区内也出现吸收峰，惟其半坡峰宽大于 $P—CH_3$ 特征峰的宽度；

2) P-O-Ar 及 P-N-Ar 等化合物虽无 P-C 键，但在此区也有峰，因此该区峰有人认为是芳香环振动.

16-3 P=O 键

五价磷化物中 P=O 基的键伸缩振动吸收为中强峰，出现在 1350—1160 厘米$^{-1}$区，常裂成双峰，例如抗肿瘤药环磷酰胺(图 16-1). 有人提出双峰来源于旋转异构体，有的认为是同 C—H 振动的偶合. 像三芳香基磷酸酯有旋转异构体，峰有小分裂. 但大多数例子中二峰相距达 50 厘米$^{-1}$.

由于 P_2O_5 在 1280 厘米$^{-1}$附近有吸收峰，而 P_2S_5 在该区无峰；另外对比 $POCl_3$ 和 PSCl 的红外光谱，发现前者在 1290 厘米$^{-1}$附近有强峰，后者无此峰，根据以上情况确定了

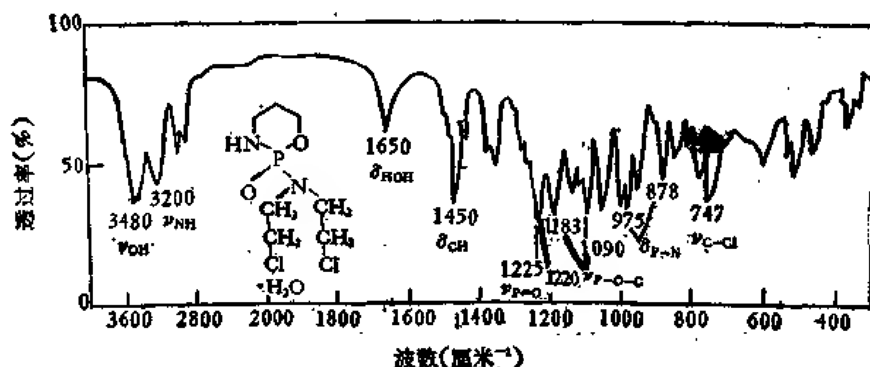


图 16-1 抗肿瘤药环磷酰胺，KBr 片

$\nu_{P=O}$ 特征峰的上范围. 多数在 1290 厘米$^{-1}$附近，但具体化合物将随磷原子上取代基的电负性而变动. 如三甲基膦氧化物 ($Me_3P=O$) 和三 (对甲氧基苯基) 膦氧化物，$(CH_3O-C_6H_4-)_3P=O$，的 $\nu_{P=O}$ 峰在低波数一边 ($\nu_{P=O}$ 1176 厘米$^{-1}$附近，固相). 对硝基苯基膦氧化物则高至 1220厘米$^{-1}$以上.

环状化合物中的 P=O 基同环酮不同，$\nu_{P=O}$ 波数不受环张力的影响，换言之与环的大小无关.

单独确定 P=O 的吸收峰有时比较困难. 若是分子内有羟基或氨基，容易产生缔合氢键，使 $\nu_{P=O}$ 吸收峰大大加强，并向低波数区移动，如 $-P\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ 在 1250—1115 厘米$^{-1}$ 区呈宽而强的吸收峰，就比较容易指定. 不能形成分子内氢键时，常以分子间氢键形成二聚体，缔合也是很强的. 转入稀的非极性溶剂出现二个吸收峰，一个是游离的 P=O (1350—1250 厘米$^{-1}$区)，另一个是缔合的 P=O (1250—1160 厘米$^{-1}$区).

P=O 基是质子接受体，溶剂效应比羰基敏感，因此改变相或溶剂时可升高 65 厘米$^{-1}$. 焦磷酸酯 $\left(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{|}{O}}{P}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{|}{O}}{P}}-O-\right)$ 与一般有机酸酐不同，在对称分子中二个 P=O 基只出现一个吸收峰. 原因是二个 P=O 在立体排列上不处在一个平面内，因此它们之间相互无干扰，即振动不发生偶合. 只有在不对称的化合物中才有二个吸收峰. 彼此离得很近，位置差异之小完全可以说是由于磷原子上取代基不同引起的. β-双酮类出现相似的情况也是由于二个羰基的非平面性所致. C=O 峰裂分小到难于观察. 焦磷酸酯的 $\nu_{P=O}$ 在 1310—1210 厘米$^{-1}$，而四烷基焦磷酸酯范围较窄，在 1240—1206 厘米$^{-1}$. 今将含 P=O 基的各类化合物具有的特征峰范围列入表 16-3.

表 16-3 含 P=O 基有机磷化合物特征峰范围(厘米$^{-1}$)

	ν_{P-H}	$\nu_{P=O}$	ν_{P-O-C}	ν_{P-C}	δ_{P-H}	ν_{P-X}
(1)氧化膦及衍生物						
$R_2HP=O$	2380—2294	1185—1150	—	750—650 (分叉的波数低于直链的)	1015—897	
$R_2(X)P=O$		1183—1151	—		1015—897	580—500强 (X=Cl) 940—795强 (X=F)
$Ar_2HP=O$		1145—1095	—	1450—1425	—	
$Ar_2(X)P=O$		1250—1215 1330—1325 (X=F)	—			940—795 (X=F)
$R_3P=O$		1176	—	750—650		
$Ar_3P=O$		1190	—	{1450—1435 1005—995		
$R_2(SR)P=O$		1198	—			
$R_2(RNH)P=O$		1180—1156	—			
$X_3P=O$	气体	1415(X=F)	—			
	气体	1321 } (X=Cl)				
	液体	1290 } (X=Cl)				
	液体	1261(X=Br)				

	ν_{P-H}	$\nu_{P=O}$	ν_{P-O-C}	ν_{P-C}	δ_{P-H}	ν_{P-X}
(2)次膦酸酯						
$(RO)H_2P=O$	2355—2310	1220—1180	1242—1190	—	1015—897	—
$(RO)R_2P=O$	(有的因旋转异构体呈双峰)	同上	同上	—	同上	—
(3)亚膦酸酯						
$(RO)_2(R)P=O$		1265—1230	1050—1030强	750—650		
$(RO)_2ArP=O$			{1240—1190强 1160尖弱	{1450—1435(ν_1) 1005—995(ν_2)		
$(RO)_2HP=O$	2450—2380，中尖	1266—1250，中	1050—1000	—	979—968 强	—
$(RO)_2(X)P=O$	—	1309—1280 1313—1275	950 950	—	—	ν_1 572—500 (X=Cl, Br) ν_2 500—433 940—794 (X=F)
$(RO)(HO)HP=O$	2457—2427			—	—	
(4)磷酸酯						
$(RO)_3P=O$	—	1286—1258	1050—950	—	—	1150或850—780 (P—O键)
$(ArO)_3P=O$	—	1315—1290	1240—1190	—	—	996—905(五价P—O键)
$(RO)_2(RS)P=O$ $(ArO)_2(RS)P=O$		1209—1205				860—850(三价P—O键)

(5)焦磷酸酯	ν_{P-N-H}	$\nu_{P=O}$	ν_{P-O-P} 或 ν_{P-O-C}	δ_{P-N} 或 ν_{P-N}
$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-P(=O)(OC_2H_5)_2$		1284—1280	{980—900，强 710(ν_{P-O})	
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-P(=S)(OC_2H_5)_2$		824(P=S)		
R_2N(或NR_2)$-P(=O)(OC_2H_5)-O-P(=O)(OC_2H_5)-NR_2$(或$OC_2H_5$)		1266—1234		
(6)磷酰胺				
$(RO)_2(NH_2)P=O$	3330—3150(固体，双峰)	1244—1220	1050	1570—1550
$(ArO)_2(NH_2)P=O$	3400(稀溶液，无氢键)	1250		
$((RO)_2(RHN)P=O$	同上	1258—1198		950—875
$(RO)_2(R_2N)P=O$		1275—1253		
$(R_2N)_3P=O$ 或 $(RHN)_3P=O$		1245—1190		1055—870

	ν_{P-N-H}	$\nu_{P=O}$	ν_{P-O-P}或ν_{P-O-C}	δ_{P-N}或ν_{P-N}
(7) 磷酸根				
有机 $\left(>\overset{O}{\overset{\Vert}{P}}-O\right)^{-1}$		{1323—1092(ν_{as}) {1156—990(ν_s与ν_{P-O-C}不易区分)		
$(HPO_3)^{-2}$		{1140—970强(ν_{as}) {1010—962中(ν_s)		
无机 $(H_2PO_4)^{-1}$		{1090—1030强(ν_{as}) {1000—900弱(ν_s)		
$(HPO_4)^{-2}$		{1070—1050强(ν_{as}) {1000—900弱(ν_s)		
$(PO_4)^{-3}$		{1050—1000强(ν_{as}) {980 弱(ν_s)		

16-4 P═S 键

P═S 基的伸缩振动由于硫原子质量比氧大，吸收峰波数低得多，加之吸收较弱，因此很难肯定。除非仔细对比含有 P═O 和 P═S 基的类似化合物，才有可能指定 P═S 的特征峰。如对比 P_2O_5 和 P_2S_5 二者的图谱，后者在 620 和 530 厘米$^{-1}$处有吸收峰，而前者此处恰好无峰。$POCl_3$ 和 $PSCl_3$ 相比较，750 厘米$^{-1}$附近的峰可指定为 $\nu_{P=S}$，因为 $POCl_3$ 此处无吸收。有关其吸收强度及半峰宽可参看文献 [*Ж. О. Х.*, **23**, 874, (1963)]。各类化合物中 P═S 键的特征峰位置列于表 16-4。

表 16-4 $\nu_{P=S}$ 吸收峰波数范围(厘米$^{-1}$)

化 合 物	峰 I	峰 II
$(RO)_2P(=S)H$	794(宽)	
$(RO)_3P═S$	844—800	662—602
$(RO)_2RP═S$	803—770	650—595
$(RO)R_2P═S$	792—769	608—580
$R_3P═S$	769—685	596—532
$(RO)_2(RS)P═S$	833—790(宽)(液)	663—645
$(RO)_2(HO)P═S$	~790(液)	
$(RO)_2(SH)P═S$	780—730(宽)(液)	658—649
$(RS)_3P═S$	687(液)	
$R_2ClP═S$	775—750	626—593

续表 16-4

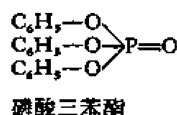
化 合 物	峰 I	峰 II
$(RO)_2ClP{=}S$	~834(液)	
$RCl_2P{=}S$	782—775(液)	668—640
$(RO)Cl_2P{=}S$	830(液)	
$(R_2N)_3P{=}S$	837—790	714—690
$(H_2N)_3P{=}S$	860(KBr片)	
$Cl_3P{=}S$	753	
$Br_3P{=}S$	718	

16-5　P=Se 键

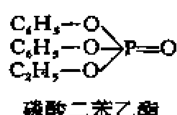
P=Se 的振动有二个吸收峰：ν_1 577—517 厘米$^{-1}$和 $\nu_2$535—473 厘米$^{-1}$。

16-6　P—O—C 和 P—O—P 键

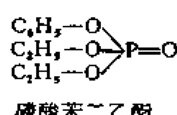
P—O—C 键的振动吸收峰是 P—O 和 O—C 二种键伸缩振动频率的偶合。吸收峰位置根据碳原子为饱和芳香族还是饱和脂肪族碳而不同。通过对比磷酸三苯酯、磷酸二苯乙酯、磷酸苯、二乙酯和磷酸三乙酯四个化合物在相同浓度和厚度吸收池中测定的光谱，发现 1200 厘米$^{-1}$附近的强吸收峰依次减弱；而 1030 厘米$^{-1}$处的峰却逐个加强，$(C_2H_5O)_3\cdot$P=O 此处无吸收峰，基于这种情况，确定～1200 厘米$^{-1}$附近的强吸收为 P—O—C$_{芳香}$键的伸缩振动峰。1030 厘米$^{-1}$附近的峰为 P—O—C$_{脂肪}$键的伸缩振动吸收。



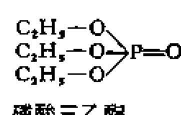
磷酸三苯酯



磷酸二苯乙酯



磷酸苯二乙酯



磷酸三乙酯

P—O—C 的对称伸缩振动峰在 950 厘米$^{-1}$或 850 厘米$^{-1}$附近，由于它在 P—O—P 和 P—OH 等化合物中也有此峰，故将其指定为 P—O 键较为合理。此区峰比较复杂，表 16-3 中列出的波数是其中最强的峰。

16-7　P—OH 基

含 P—OH 基的磷化合物，ν_{OH} 与其它基团无关。

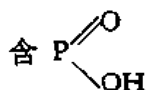
含  基的化合物，由于氢键比羧酸的还要强，因此在 2700—2560 厘米$^{-1}$区呈宽大的吸收峰，在非极性溶剂中也保持不变。形成盐后该峰消失，足证其为缔合羟基的特征吸收(见表 16-5)。

表 16-5 含 $P(=O)OH$ 基化合物特征峰范围(厘米$^{-1}$)

	ν_{P-OH}	$\nu_{P=O}$	ν_{P-O-C}		ν_{P-OH}	$\nu_{P=O}$
$(RO)_2P(=O)OH$	$\nu_1$2700—2560 $\nu_2$2350—2080 $\nu_3$1740—1600	1250—1150 (宽强)	1040— 909	$(RO)RP(=O)OH$	2700—2200	1215—1170
$(BuO)_2P(=O)O^-Na^+$	—	1242,双峰		$(ArO)ArP(=O)OH$	同上	1220—1205
$(RO)(HO)P(=O)OH$	2700—2200	~1250		$R_2P(=O)OH$	同上	1190—1140
$(RO)HP(=O)OH$	同上	1212—1200		$Ar_2P(=O)OH$	同上	1205—1087
				$RHP(=O)OH$	同上	1174—1136

16-8 P—N 键和 P—X 键

凡是磷酰胺类分子中的 $P-NH_2$ 或 P—NH 键的伸缩振动和弯曲振动波数同正常胺的位置相近,固相中 $P-NH_2$ 出现二个峰,有时三个峰,稀溶液中无氢键,只有一个峰.当 NH 连在 P=O 基上后,稀溶液中有二个游离 NH 的伸缩振动峰,来自顺、反异构体,与二级胺相同.此外还有 $P-NH_2$ 弯曲振动和 P—N 及 P—X 等伸缩振动峰.

当氮原子是杂环成员时,氮上孤电子对不定域,因此杂环磷酰胺类的 $\nu_{P=O}$ 波数升高.伯和仲酰胺由于 NH 基的氢原子能形成氢键,它们的 $\nu_{P=O}$ 波数比叔酰胺的低.

含 P—N 和 P—X 键的各类化合物的特征峰数据列于表 16-3.

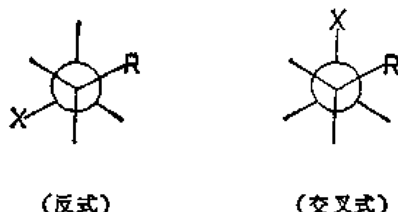
第十七章　有机卤、硅和硼化物及无机离子

本章讨论的对象为卤、硅和硼元素直接连在碳原子上的有机化合物.

17-1　有机卤化物

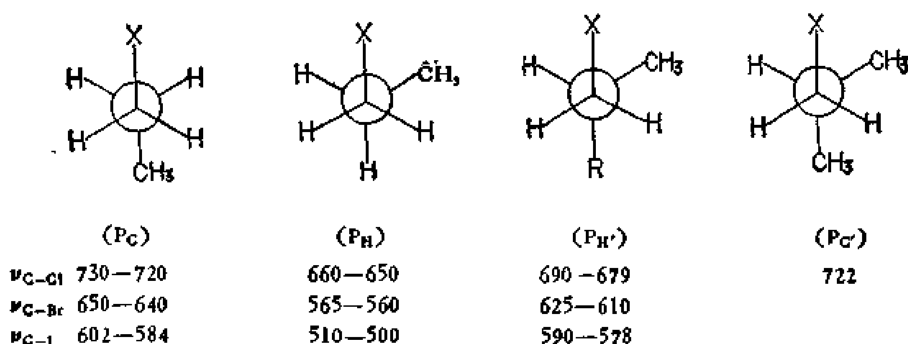
17-1-1　脂肪族卤代烷

卤代烷主要特征峰是 C—X 键的伸缩振动. 小分子的卤代烷类只有反式和交叉式二种旋转异构体，如在其他化合物中阐明的一样，固相只有一种稳定的反式异构体，它的 ν_{C-X} 波数高于交叉式.



(反式)　　　　(交叉式)

在溶液中伯卤化合物存在多种旋转异构体,因此 ν_{C-X} 呈多重峰，如 1-氯丙烷有二个峰,分别来自反式(P_C,表示卤素同碳处反式)和交叉式(P_H,表示卤素同氢处反式).



	(P_C)	(P_H)	($P_{H'}$)	($P_{C'}$)
ν_{C-Cl}	730—720	660—650	690—679	722
ν_{C-Br}	650—640	565—560	625—610	
ν_{C-I}	602—584	510—500	590—578	

当链的 2-位分叉后,只能是 $P_{H'}$ 式. 2, 2-双甲基-1-氯代乙烷只能处于 $P_{C'}$ 式,因此 ν_{C-X} 仅有一个峰(722 厘米$^{-1}$).

仲卤化物的异构体比伯卤化合物多，ν_{C-X} 吸收峰最多有六个. 叔氯化合物多时可达四个,一般均在二个以上.

同一碳上卤素取代越多，ν_{C-X} 波数升得越高. 如单卤化合物的 ν_{C-X} 低于双卤化合物. 后者又比多卤化合物低,见表 17-1 中的数据.

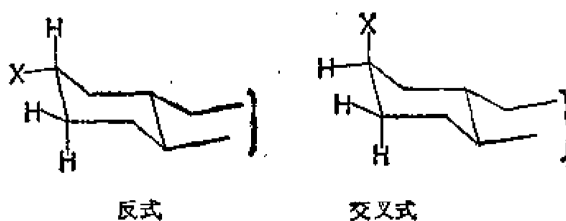
苯环上的三氟甲基 (Ar—CF_3) 有不对称和对称二种弯曲振动吸收峰,位置比较固定,很少受芳环上取代基的影响(无论是取代位置或取代基的电负性)，因此在确定芳香环上

有无三氟甲基时有极大价值．具体数据参看表 17-1。

表 17-1　卤化合物中 C—X 键振动波数范围(厘米$^{-1}$)

振动方式	X= F	Cl	Br	I
ν_{CX}	1400—1000极强	800—600强	700—500强	600—465强
ν_{CX}	单卤物 {1100—1000极强 2600—2100(倍频)	750—700 ~650(溶液) {平伏780—750 直立730—580	—650 ~560(溶液) 平伏750—700 直立690—550	
ν_{CX_2}	双卤物　1250—1050极强(双峰) <600强			
δ_{CX_3}	多卤物　1360—1300极强(多重峰)	800—700极强		
$\delta_s^{CF_3}$	Ar—CF_3　1330—1310极强			
$\delta_{as}^{CF_3}$	{1190—1170极强 1150—1130极强 (被芳环裂分)			
δ_{CX}	CF_3—CF_2—X　(X=>C=O或卤素) 1365—1325强 745—730 强			

环已烷、甾体及三萜等分子中凡是平伏键的卤素，由于它同邻位碳上取代基是反式关系，故 ν_{C-X} 波数高于直立卤素，后者是交叉式关系，参看表 17-2



反式　　　　交叉式

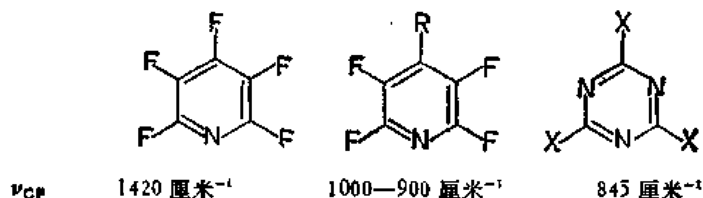
表 17-2　环状卤化物的 ν_{C-X} 波数(厘米$^{-1}$)

		Cl			Br
		2 位	3 位	7 位	
六元环	平伏键	755	782—750	749	750—704
	直立键	693	730—617	588	690—560
五元环	平伏键	624			
	直立键	588			
四元环	平伏键	618			534
	直立键	528			418

17-1-2 芳香和杂环卤化物

卤素直接连在芳香或杂环的碳原子上，它们的 C—X 键伸缩振动峰波数比脂肪族的略高. 全氟取代吡啶的 ν_{C-F} 高至 1420 厘米$^{-1}$.

氟原子连在芳环上后，固相中 ν_{C-F} ~1250 厘米$^{-1}$. 但是 CH_2X(Cl, Br, I,)的 δ_{CH_2} 也在此处有吸收峰，因此特征性不强. 多氟化合物降至 1110—890 厘米$^{-1}$，为一强吸收.



氯、溴和碘等化合物的 ν_{C-X} 在 1175—1000 厘米$^{-1}$.

除了 C—X 键外，芳香环或杂环在 2000—1100 厘米$^{-1}$区内应有数个骨架振动特征峰及 910—665 厘米$^{-1}$区芳环上取代基的定位峰. 当芳环对位取代基不同时，经常会在 715 厘米$^{-1}$处多出一个峰.

17-2 有机硅化物

有机硅化物中硅键的振动吸收比碳键强 5 倍以上，显得格外的强. 无论是气态、液态或固态，峰的波数变动很小，产生氢键者例外. 硅化物中有 SiH, SiC, SiO 和 SiX 等诸种键，波数列在表 17-3 中.

表 17-3 硅化物特征峰范围(厘米$^{-1}$)

	ν	δ
(1) SiH	2280—2050尖强	950—800强
R_3SiH	2105—2095极强	845—800极强
R_2SiH_2	2138—2117极强	942—923极强
$RSiH_3$	2153—2142极强	947—930 } 930—910 }极强
Ar_3SiH	2132—2112极强	845—800极强
Ar_2SiH_2	2147—2130极强	942—923极强
$ArSiH_3$	2157—2152极强	947—930 } 930—910 }极强
(2) SiC	900—500极强	1260—1200极强
$SiCH_2$	760—670极强	1250—1200极强
$SiCH_3$	765(为 δ_{CH_3})极强	1258±5极强
$Si(CH_3)_2$	~850,800(δ_{CH_3})	1258±5
$Si(CH_3)_3$	~840,755(ν_{SiCH_3}) 715—680($\nu_{as}Si-C$) 660—485($\nu_s Si—C$)	1260,1250
SiC_2H_5	{ 1020—1000 { 970—945	1250—1230
SiC_6H_5	900—500	{ ~1450 中强 { 1125—1100强

	ν	δ
(3) Si—O—Si	1110—1000极宽强	开链物1093—1076和1055—1020 三聚体环1020—1010 四聚体环1090—1080宽强 多聚体大环1080—1050
Si—O—R	1110—1000极宽强	
Si—O—Ar	970—920强	
Si—OH	3680±10(ν_{OH})	870—820(δ_{OH}) 910—830(δ_{Si-O})
(4) SiX		
SiF	1000—800强	
SiF_2	943—910强 910—870中	
SiF_3	980—945强 910—860中	
SiCl[1]	650—370 (多数在600—550)	
$SiCl_2$[1] $SiCl_3$[1]	ν_{as} 570—550 ν_s 475—445	
SiBr	430	
SiI	360	

1) 由于 Si—Cl 键对水汽较敏感，很难避免部分水解，从而在 1110—1000 厘米$^{-1}$区出现一个弱而宽的吸收峰。

17-3 有机硼化物

硼氢化合物及其有机化合物具有 B—H，B—C，B—O 和 B—N 等键的振动吸收峰，今将它们的波数列于表 17-4。

表 17-4 有机硼化物的特征峰范围(厘米$^{-1}$)

	ν	$\delta_{面内}$	$\delta_{面外}$
(1) B—H	2640—2350强，单峰	1180—1100强	919—897中
$B-H_2$	2640—2350强，双峰	1205—1140	975—930
B…H—B	2220—1540可变，多个峰		
(—O)(—O)>B—H	2565—2500		
Na^+H-BH_2-CN	2500—2220(研糊)		
(2) $B-CH_3$		δ_{as} 1460—1400弱中 δ_s 1330—1280中强	980—935
B—Ar	1430		
(3) B—O	1350—1310强		
B—O—B	ν_{as} 1375 ν_s 1260		

	ν	δ 面内	δ 面外
(4) B—N	1465—1330强		
R_3BNR_3	800—700		
R_2BNR_2	1500—1350		
(5) B—X			
B—Cl	910—890强		
B—F	~1450		

17-4 无机离子

无机盐都是溴化钾压片或石蜡研糊的数据。今摘其常见的一些盐类列于表 17-5。详细数据可参看 R. A. Nyquist 等著《无机化合物红外光谱图》[Infra-red Spectra of Inorganic Compounds(1971)]一书。

表 17-5 无机离子吸收峰波数(厘米$^{-1}$)

(1) NH_4^+	3300—3030极强 1430—1390极尖	ν_{NH} 出现几个峰是反映其在晶格中有几种不同长度的氢键
$\overset{+}{N}H_4ClO_4^-$	~3300(无氢键的 ν_{NH})	
$\overset{+}{N}H_4NO_3^-$	ν_1 3100 ν_2 3060 (有氢键的 ν_{NH}) ν_3 3030	
(2) $C\equiv N^{-1}$	2200—2000强	
NaCN	2080	
$Hg(CN)_2$	2180	
(3) OCN^{-1}	2220—2130	
(4) SCN^{-1}	2105—2060	
(5) CO_3^{-2}	1450—1410极强 880—800中 750—700	最低波数峰只有矿物质才常见
$CaCO_3$	~1430,876弱	
(6) HCO_3^{-1}	1420—1400强,1000—990中 840—830中,710—690中 665—650强	
(7) NO_3^{-1}	1380—1350极强 840—815中	大多指一价金属形成的盐,如 KNO_3 在 1370 和 840
	1050—1000 750—700	二价的过渡金属 Fe,CO,Ni 等形成的盐如 $Fe(NO_3)_2$
(8) NO_2^{-1}	1380—1320弱;1250—1230 极强;	840—800弱
(9) SO_4^{-2}	1140—1080极强 680—610中-弱	硫酸氢盐和亚硫酸盐低波数处无峰
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1140	170°烘烤过夜后,第一峰变成三个峰,表明结晶水和晶形的对称

(10) SO_4^{-2}	1100—900强 700—625极强	
(11) ClO_4^{-1}	1100—1025宽强 650—600强	
(12) ClO_3^{-}	1000—900极强 650—600强	
(13) PO_4^{-3} HPO_4^{-2} $H_2PO_4^{-1}$	1100—1000强	磷酸盐仅有一个强而宽的特征峰
(14) SiO_3^{-2}	1100—900极强	
(15) CrO_4^{-2}	900—775强或中	
$Cr_2O_7^{-2}$	900—825中 750—700中	
(16) MnO_4^{-2}	925—875强	

第十八章 生 物 碱

18-1 概 述

生物碱在天然产物化学中占有相当重要的地位，因为这类化合物不仅具有特别强的生理作用，而且化学结构多数复杂新颖，因此有机化学家和药物化学家对之颇感兴趣．如众所周知的古老镇痛药吗啡、抗虐药奎宁、五十年代风靡全球的降压药利血平，以及近几年内治疗血癌有缓解作用的三尖杉酯碱等都是生物碱．早先发现的抗胆碱药物大多也属于莨菪烷类生物碱，近十年来我国在这方面又有了新的开拓，如改善微循环的新药山莨菪碱、抗晕车船的樟柳碱，还有包公藤甲素(图 18-1)，饶有兴趣的是迄今已知的莨菪烷类生物碱都具扩瞳的作用，青光眼患者忌用，惟独包公藤甲素虽也是莨菪烷骨架，却有缩瞳作用，可用于治疗青光眼．

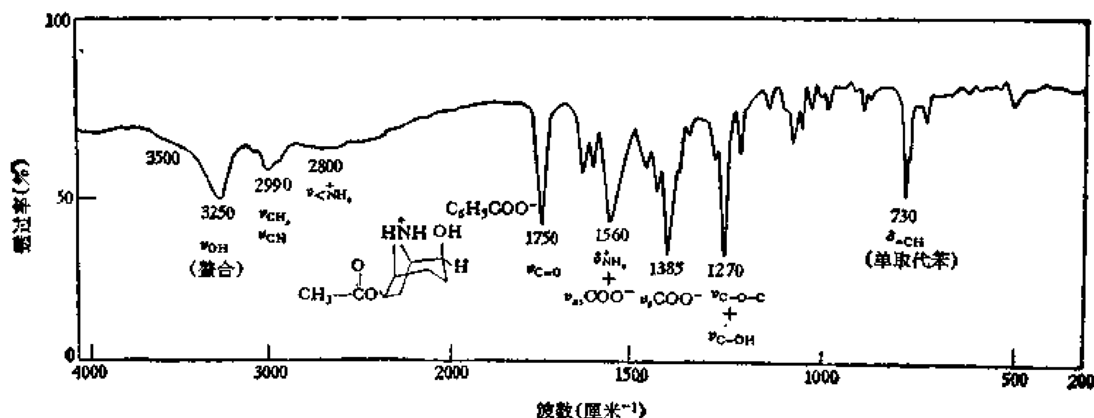


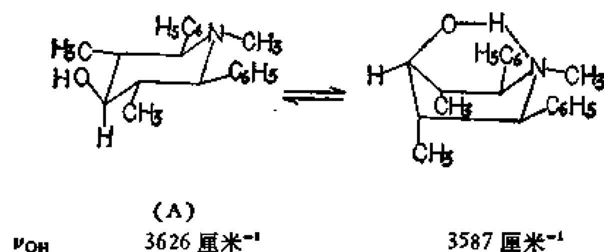
图 18-1 治疗青光眼药包公藤甲素苯甲酸盐，KBr 片

生物碱类化合物的结构类型多样化，综合归纳比较困难，只能就其在红外光谱中具有某些特点的少数几类作扼要的报道． 下面介绍在不含醇的氯仿(注意久放后因光化作用产生光气，在 1810 厘米$^{-1}$处有吸收)稀溶液中的羟基、氨基和羰基等吸收峰的特征．

1. ν_{OH}

不缔合的游离羟基在 3625—3540 厘米$^{-1}$呈强尖峰． 吸收强度 ε^a30—90． 酚性羟基波数降低，吸收加强 (ν_{ArOH} — 3540 厘米$^{-1}$， ε^a160)．

六氢吡啶衍生物(A)在二硫化碳稀溶液中的 ν_{OH} 有二个峰，一个在 3626 厘米$^{-1}$，为游离羟基． 一个在 3587 厘米$^{-1}$， 为分子内氢键缔合羟基，表明该化合物是椅式和船式二种构象异构体的混合物．



羟基取代的莨菪烷类生物碱可从羟基的伸缩振动峰波数及峰形，加上C—O单键伸缩振动峰的波数确定构象，详见本章第 18-5 节.

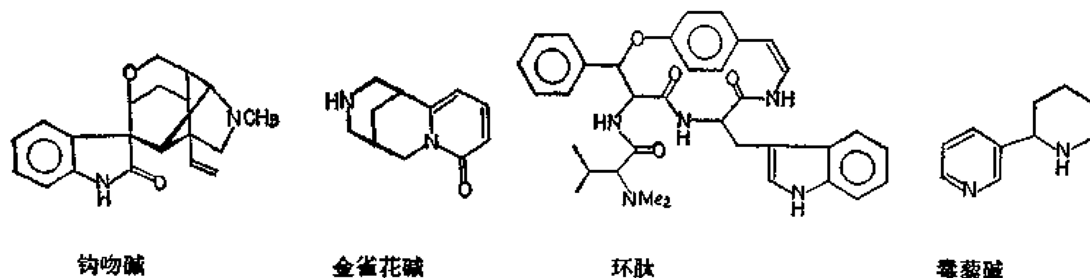
由于氢键缔合羟基的吸收峰波数有的低至 3500—3200 厘米$^{-1}$，为一矮宽峰，很容易被忽略，因此在此区内见不到明显的吸收峰，不能由此得出结论分子中不存在羟基.

2. ν_{NH}

不缔合的 ν_{NH} 在 3500—3200 厘米$^{-1}$区呈尖峰. 缔合的氨基在 3300—3000 厘米$^{-1}$为宽峰. 如果此区无吸收峰，表明分子中的氮原子不是伯或仲胺，而是叔胺.

吲哚类、二级胺类和环亚胺类等化合物中的 ν_{NH} 大多在 3480—3460 厘米$^{-1}$出现尖而强的吸收峰 (ε^a140—210).

生物碱中酰胺基的 ν_{NH} 在 3480—3440 厘米$^{-1}$区，也是尖峰，只是吸收强度稍低 (ε 100—150)，例如钩吻碱 (gelsemine).



钩吻碱　　金雀花碱　　环肽　　毒藜碱

但有少数含仲氨基的生物碱如杀虫剂毒藜碱 (anabasine) 和兴奋中枢神经作用的药金雀花碱 (cytisine) 等都是六氢吡啶环的衍生物，在一般浓度和池厚的条件下见不到 ν_{NH} 吸收峰.

在环肽类生物碱中如环肽 (cyclopeptide) NH 处于酰胺基中，ν_{NH} 在 3400—3285 厘米$^{-1}$区.

同羟基和氨基容易发生混淆的是羰基伸缩振动的倍频，出现在 3560—3240 厘米$^{-1}$，但是弱峰.

3. ν_{C-H}

不饱和的 $\nu_{=C-H}$ 在 3000 厘米$^{-1}$以上(注意氯仿溶液会掩蔽 3100—3000 厘米$^{-1}$区峰). 饱和碳氢键 ν_{C-H} 在 3000—2800 厘米$^{-1}$. 如毒藜碱分子中吡啶环的 $\nu_{=C-H}$ 在 3030 厘米$^{-1}$. 六氢吡啶环的 ν_{C-H} 在3000厘米$^{-1}$以下吸收.

因此在 3000 厘米$^{-1}$以上有吸收峰表示生物碱中有芳环、杂环或不饱和键. 3000 厘

米$^{-1}$以下有峰则生物碱有饱和的骨架或有脂链结构。

4. 2800—2680 厘米$^{-1}$区：

指饱和碳氢键 ν_{C-H} 主峰(2960-2890)低波数一侧出现的若干吸收峰．当氮原子成盐或转变为氮氧化合物后，随即消失，表明它与氮原子上孤电子对有关．通常可能是下列诸种基团的特征峰：

(1) 氮甲基在 2825—2730 厘米$^{-1}$区．

Ar—NH—Me 在 2820—2815 (ε^a 15—40)；

Ar—NMe_2 在 2800 (ε^a 60—70)；

R—NH—Me 在 2805—2780 (ε^a 100—170)；

R—NMe_2：ν_1 2825—2810(ε^a 100—180)；

ν_2 2775—2765(ε^a 125—215)；

ν_3 2730(ε^a 25—45)．

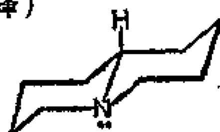
环肽中的 NMe 在 2790～2780 厘米$^{-1}$处．

(2) 甲氧基的对称伸缩振动吸收峰波数比 NMe 的略高．

Ar—OCH_3—2850 厘米$^{-1}$．

R—OCH_3 2830—2815 厘米$^{-1}$ (ε^a50)．

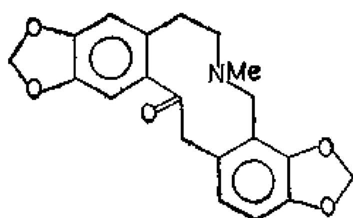
(3) 反式骈(联喹嗪啶特征峰)



(凡是含反式骈联喹)嗪啶环的生物碱，在 2800—2680 厘米$^{-1}$ 区内有一个以上吸收峰为其特征，氯仿溶液大多是二个峰；溴化钾压片则为一簇峰，详见 18-2 节．

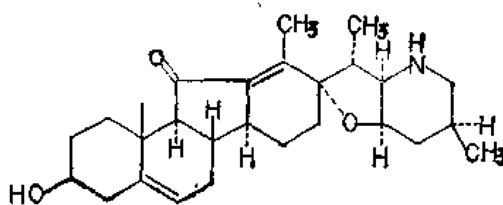
5. $\nu_{C=O}$

1780—1620 厘米$^{-1}$区强吸收峰，ε^a 300—1200．利用红外光谱确定分子中有无羰基是最可靠的手段，尤其是位阻较大的羰基用一般化学定性反应往往产生负结果，而被误认为分子中无羰基是不乏先例的．羰基的确切位置及强度与结构周围的环境密切相关．如前鸦片碱(protopine)中的羰基处于十元环，$\nu_{C=O}$ 在 1661—1658 厘米$^{-1}$，强度 ε^a 310—330．金雀花碱中羰基处于 α, β-γ, δ-不饱和环酰胺中，因此波数降低，强度增加：$\nu_{C=O}$ 1653—652 厘米$^{-1}$，ε^a 570—750．



前鸦片碱

$\nu_{C=O}$ 1661 厘米$^{-1}$



蒜藜芦碱

1705 厘米$^{-1}$



1704(纯液)；

1710($CHCl_3$)；

1645(C═C)

异甾类的藜芦碱羰基处于α,β-不饱和五元环境中，所以$\nu_{C=O}$在1705厘米$^{-1}$(ε^a480)，与一般α,β-不饱和戊酮相同.

众所周知，羰基是一个极性大的基团，因此吸收比其它特征峰强. 当检测的样品本身不含羰基，而杂质含有羰基时，易误认为样品分子中有羰基，如瑟文碱(cevine)红外光谱在1692厘米$^{-1}$有强吸收(ε^a 340)，曾一度认为分子中有羰基，后来查明羰基峰是来自杂质[*J. Am. Chem. Soc.*, 74, 270(1952)].

又如麦角生物碱之一麦角异毒碱(ergotinine)在1728和1650厘米$^{-1}$分别出现双峰，给人以假象，误认为该分子中有四个化学环境不同的羰基，但所有的麦角生物碱一个分子中最多只含到三个羰基，后来终于查明它是麦角柯宁碱、麦角异克碱和麦角异卡里碱(1:1:1)的混合物

上面谈到的是特殊例子，通常分子中有几个不同化学环境的羰基，就会在红外光谱中出现几个强度略有不同的吸收峰.

环肽类生物碱的肽键二级酰胺基特征峰在1690—1680厘米$^{-1}$和1655—1630厘米$^{-1}$区，位置比较恒定，很少受环大小的影响.

6. 1640—1550厘米$^{-1}$区：

双键如C=C和C=N伸缩振特征峰，N—H键的弯曲振动峰和芳环或杂环的骨架振动峰等均出现在此区内.

(1) 芳香环和芳杂环的骨架振动在1640—1620厘米$^{-1}$区，吸收有强有弱.若在1640—1615和1605—1600厘米$^{-1}$处有吸收峰多个，则该生物碱分子中很可能有苯环.

若在1600—1560厘米$^{-1}$区有多个吸收峰，则为含氮的芳杂环的特征吸收峰，因为它的波数比芳环稍低. 如毒藜碱(anabasine)的吡啶环骨架振动峰在1595—1580厘米$^{-1}$和1575—1560厘米$^{-1}$处. 单取代的定位峰在715和707厘米$^{-1}$. 而哌啶生物碱就没有以上诸峰.

(2) 不饱和键C=C和C=N伸缩振动峰以及δ_{NH}特征峰也在此区出现. 有时与上述骨架振动不好区分. 尤其$\nu_{C=N}$会以强吸收出现在羰基吸收峰低波数一侧，二者强度相仿，很容易误认为羰基峰，如吴茱萸次碱(rataecarpine)在1677和1665厘米$^{-1}$分别为强吸收峰，前者是酰胺的羰基，后者为杂环的$\nu_{C=N}$.

7. ν_{C-O-C}：

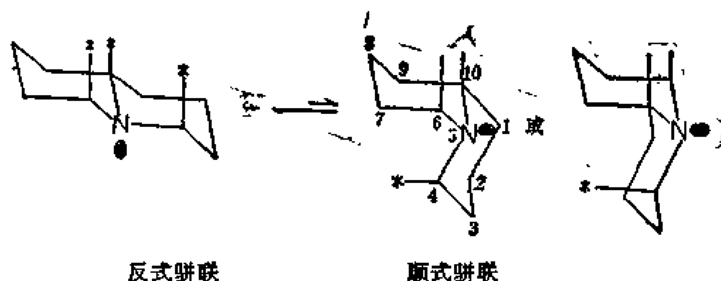
若有醚键应在约1240厘米$^{-1}$处呈强峰，如环肽分子中的芳香-脂肪醚(Ar—O—C)在1240—1230厘米$^{-1}$有强吸收峰.

18-2 喹嗪啶类生物碱

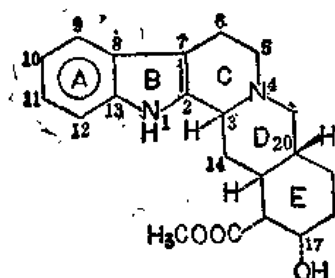
喹嗪啶类桥头原子的构型是顺式还是反式，可以根据红外光谱和核磁共振数据识别之.

喹嗪啶环有顺式骈联和反式骈联二种构象异构体，二者能垒很小，故容易由氮原子逆转而互相转化. 顺式的没有反式的刚性大，所以平衡对反式有利. 但在多环体系的生

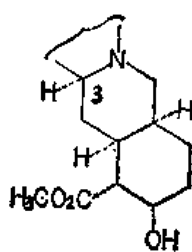
物碱中，只能是一种固定的构象．凡是在 2800—2700 厘米$^{-1}$区有若干吸收峰者为反式骈联的喹嗪啶．此区无峰或很弱，则为顺式构象



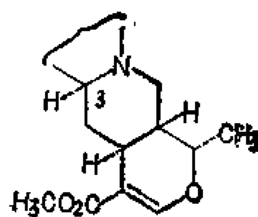
Wenkert [*J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6417 (1956)] 在育亨宾类生物碱的红外光谱(氯仿溶液)中首先发现，凡是 C—3 上是 α—H 的化合物，如正 (normal) 和别(allo)型育亨宾(yohimbine)及阿吗碱 (ajmalicine) 等在 ν_{C-H} 主峰(2890厘米$^{-1}$)低波数一边 2800—2700 厘米$^{-1}$区有二个以上中等强度的吸收峰[图 18-2 (a)]．而 3β—H 的化合物如假 (pseudo) 和表别 (epiallo)



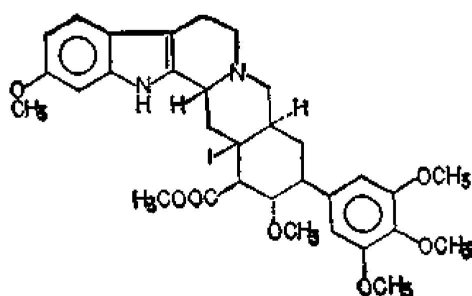
育亨宾



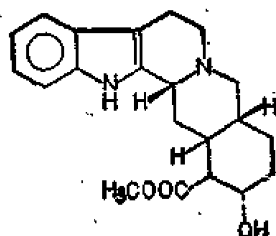
别育亨宾



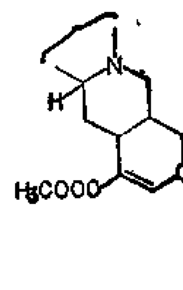
阿吗碱



利血平



假育亨宾



3-异阿吗碱

型育亨宾，以及 3-异阿吗碱等在 ν_{C-H} 主峰低波数一边 2800—2600 厘米$^{-}$无峰或仅有不明显的肩，如降压药利血平[图 18-2(b)]．因此可以根据该区的峰区分育亨宾类生物碱的 C_3 差向异构体．

一年后 Bohlmann [*Angew. chem.*, **69**, 641(1957)];*Ber.*, **91**, 2157 (1958); **92**, 1798 (1959)] 提出在反式骈联的喹嗪啶环中，凡氮原子邻羰上的氢有二个以上与氮的孤电子对为反式双直立关系者(B)，在 2800—2700 厘米$^{-1}$区有二个以上明显的吸收峰，而顺式异构体则此区无峰或极弱，他把该区峰称之为"反式特征峰"(trans bands)．因在反式骈联构象中(B)，三个

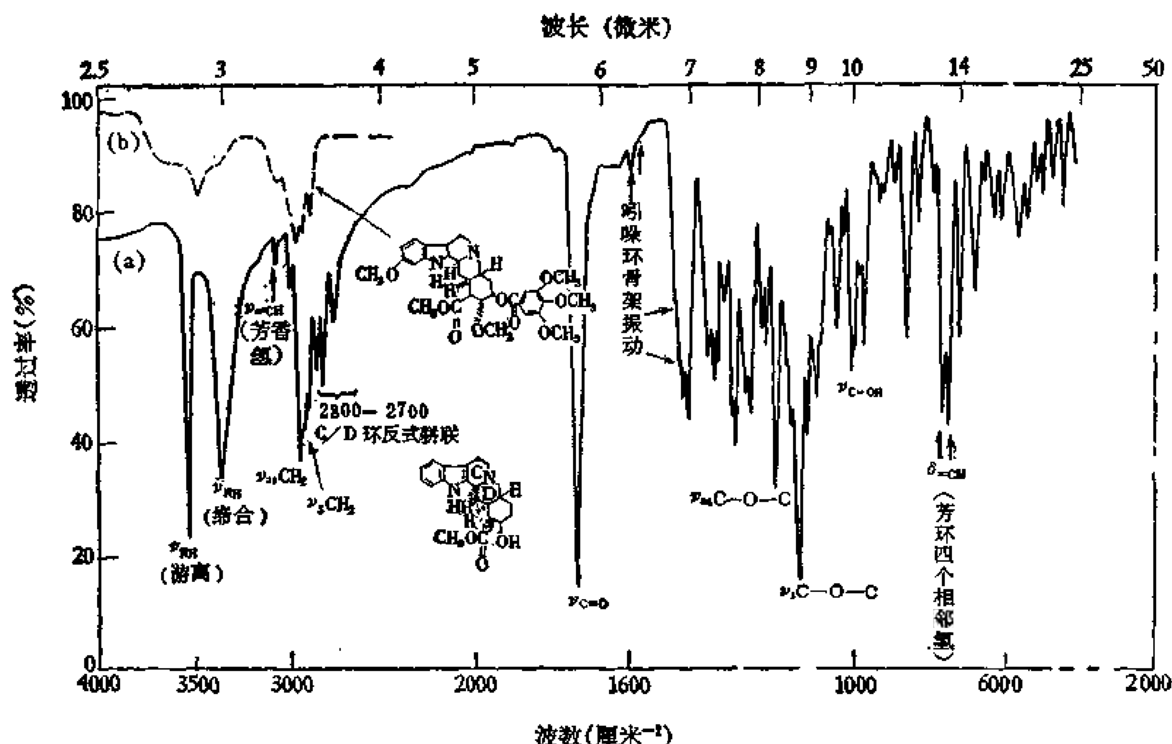
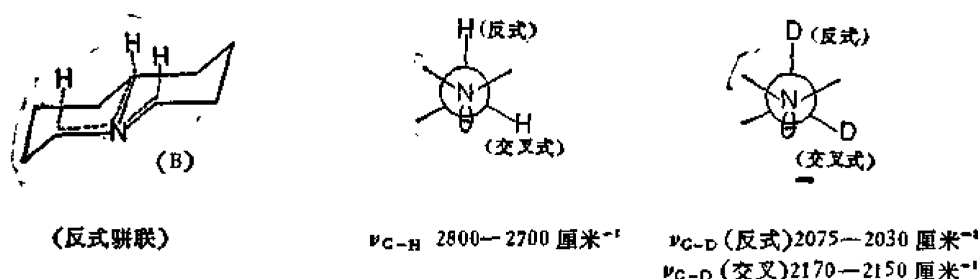


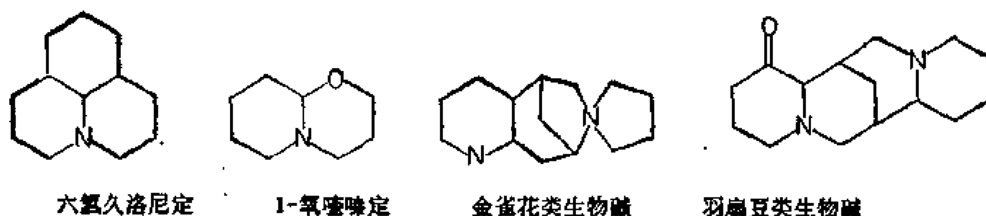
图 18-2　育亨宾和利血平(4000—2600 厘米⁻¹区)，KBr片
(a) C-3 上 α-H (育亨宾);
(b) C-3 上 β-H (利血平).

直立的氢起到超共轭电子离域作用(hyperconjugative charge delocalization),整个振动体系机械地偶合,使直立氢电荷密度比平展氢大，导致 ν_{C-H} 的不对称和对称振动吸收峰低于正常的C—H振动，分别出现在 2800 和 2760 厘米⁻¹附近，可用氘代衍生物证实：ν_{C-D}(反式)降至～2000 厘米⁻¹,比正常的 ν_{C-D} (2200—2100 厘米⁻¹)低 100 厘米⁻¹以上,因为



同氮上孤电子对处 1, 2 反式关系,立体电效应强、平展的氢不偶合，氘代后 ν_{C-D}(交叉)在 2170—2150 厘米⁻¹，与正常的C—D振动频率无差异 [*Tetrahedron Letter*, 173 (1965)].

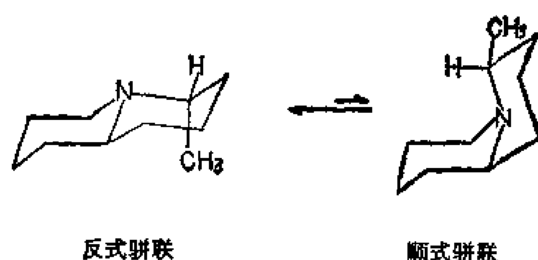
上述 Bohlmann 规则在六氢久洛尼定 (hexahydrojulolidines)、1-氧代喹嗪啶 (1-oxa-



quinolizidines)、金雀花生物碱（sparteine alkaloids）和豆科植物中分布极广的羽扇豆生物碱类（lupin alkaloids）中均有应用的例子．Wiewiorowski 等用羽扇豆碱和氘代金雀花碱定量研究了这些峰[他们称之为"*T*"峰（*T* bands）]，进一步加以肯定 [*Tetrahedron*, 24, 5439 (1968)] 峰的多少及强度大体上与氮原子 α 碳上直立氢的数目成比例．

18-2-1 甲基喹嗪啶类

1，2 或 3-甲基喹嗪啶在 2800—2700 厘米⁻¹区均有 Bohlmann 吸收峰，因此它们应为反式骈联构象，而不是甲基处平展键的顺式构象．

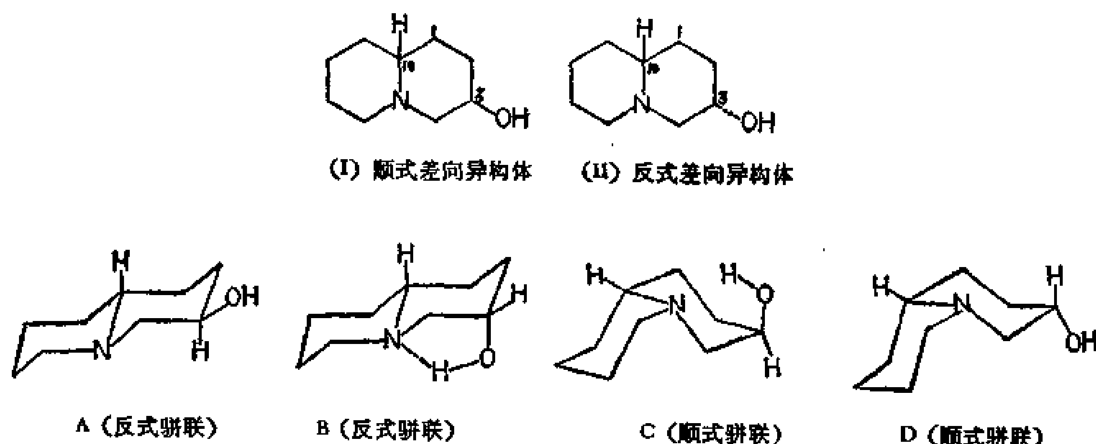


反式骈联　　　　顺式骈联

唯独 4-甲基喹嗪啶无 Bohlmann 吸收峰，处于顺式骈联构象，以避免反式骈联式中 C_{10}—H 与 4—CH_3 之间 1，3-双直立的立体位障．

18-2-2 羟基喹嗪啶类

1，2 或 3-羟基喹嗪啶类按羟基与桥头碳（C_{10}）上氢的关系，有二种差向异构体(I 和 II)．每一种又有反式骈联和顺式骈联二种构象异构体，分别如 A，B，C，D 四式所示．



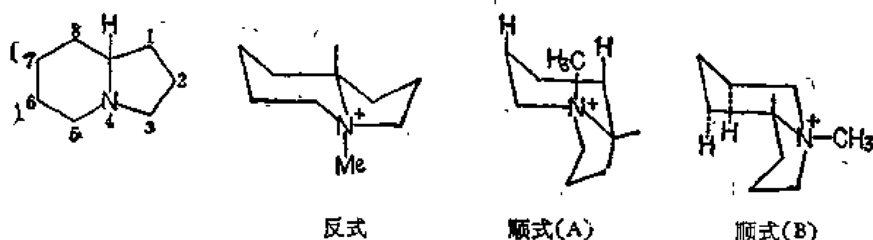
由于它们的红外光谱均有 Bohlmann 吸收峰（见表 18-1），因此顺式骈联的构象 C 和 D 可以排除．剩下 A，B 二种构象可根据游离羟基和缔合羟基峰区分之．如表 18-1 中 3-羟基喹嗪啶异构体 B 在>3600 厘米⁻¹处无羟基吸收峰，表明分子内无游离羟基．3527 厘米⁻¹处的单峰与溶液浓度无关，稀释也不变，呈典型的分子内 N···OH 氢键，因此可以肯定是 B 式构象．异构体 A 在 3609 厘米⁻¹处有尖的游离羟基峰，以及缔合的羟基宽峰(3500—3100厘米⁻¹)，后者当溶液稀释，强度随即降低，高度稀释后消失，为典型的分子间 N···OH氢键，如 A 式构象所示．

表 18-1 各种羟基喹嗪啶的红外光谱数据(稀 CS_2 或 CCl_4 溶液)(厘米$^{-1}$)

构 式	异构体	ν_{OH} 游离	ν_{OH} 缔合 分子内	ν_{OH} 缔合 分子间	Bohlmann峰
	1—OH,B	–	3526	—	2800,2777
	1—OH,A	3618	—	3400—3100	2795,2750
	2—OH,A	3625	—	3400—3100	2802,2764
	2—OH,B	3620	—	3500—3100	2801,2762
	3—OH,A	3609	—	3500—3100	2800,2762
	3—OH,B	—	3527	—	2797,2757

18-2-3 吲嗪啶类

吲嗪啶氮上甲基化后可得 1:1 顺式和反式 N-甲基盐混合物. 顺式有二种构象, B 式比 A 式有利, 因为不存在 N—CH_3 同 1,3 位上氢的互斥作用.

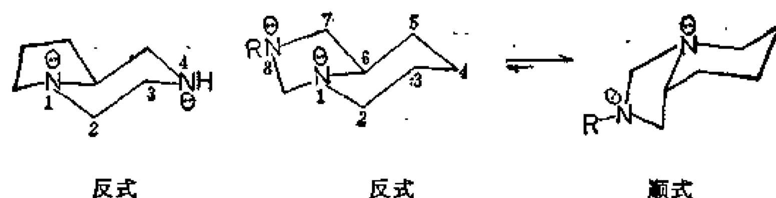


反式　　顺式(A)　　顺式(B)

含吲嗪啶骨架的生物碱也是很常见的. 在多环体系中同样可以根据 Bohlmann 峰的有无确定其是反式抑或顺式骈联 [*Acta Chem. Scand.*, **21**, 2136, (1967)]. 通常都是反式骈联, 除非 1,3 作用大于顺式骈联者. 羟基吲嗪啶类化合物类同于羟基喹嗪啶化合物, 可在溶液中检测分子内氢键的有无, 以确定羟基和环的联接方式之间相对的立体化学. 具体例子参看文献 [*J. Org. Chem.*, **30**, 1536, (1965); **31**, 3502 (1966); *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 857 (1970)], 此

处不再赘述.

在二氮吲嗪啶类（diazaindolizidines）中，1，3 同侧双直立（syn. axial）孤电子对的互斥作用是使环以顺式骈联为主的原因．如 1，4 重氮吲嗪啶类以反式骈联为主，而 1，8 则以顺式为主．因为在反式骈联构象中 1，8 氮上孤电子对为 1，3 同侧双直立关系，使其稳定性降低．Eliel 将其形象地称之为兔耳朵作用（“rabbit-ear”effect）．



18-2-4 六氢吡啶的构象

此类化合物最使人感兴趣的是氮原子上氢的取向，即确定平展N—H和直立N—H二种构象的相对量．曾有人用红外光谱研究六氢吡啶和吗啉（O NH）的 ν_{NH} 倍频与温度相关的相对强度，发现平展N—H异构体是主要的．与此同时，用 Bohlmann 峰考

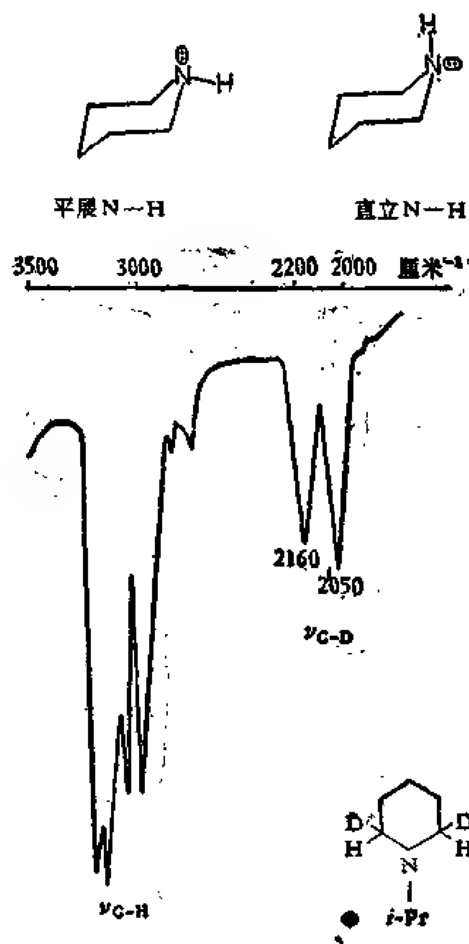
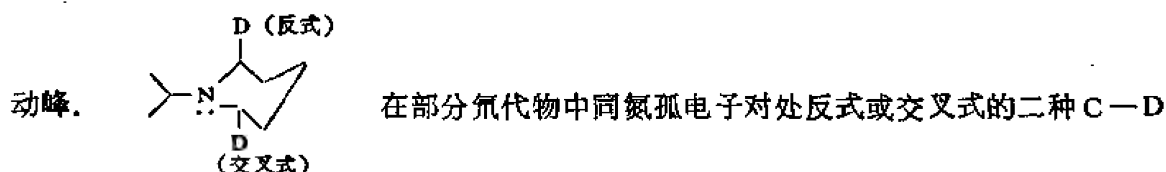


图 18-3　N-异丙基六氢吡啶 2，6 位部分氘代后在 3500—2000 厘米⁻¹区 ν_{C-H} 和 ν_{C-D} 吸收峰，CCl_4 溶液 $N—CH_2$ 或 $N—CD_2$ 的对称和不对二种碳氢伸缩振动峰．

察所得结果与上述结论一致．即将六氢吡啶及其衍生物在 2，6 位上部分氘代后测量 C—D 伸缩振动峰强度．选用 2 和 6 位部分氘化的理由是使 Bohlmann 峰与分子中其它 ν_{C-H} 峰离开得更远些，如图 18-3 中所示部分氘化的 N- 异丙基六氢吡啶 3500—2000 厘米$^{-1}$区的 ν_{C-H} 和 ν_{C-D}吸收峰．同时避免了 N—CH_2 或 N—CD_2 的对称和下列二种碳氢伸缩振动峰．

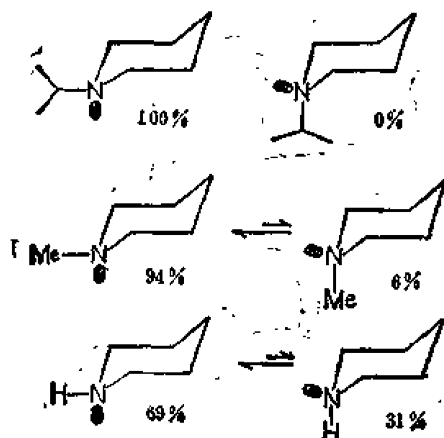


在部分氘代物中同氮孤电子对处反式或交叉式的二种 C—D 键极化度是不同的，这点可由反式氢的酸度较大证明，所以二者的伸缩振动频率不同，直立的处低波数，平伏的处高波数，见表 18-2。

表 18-2　部分氘代六氢吡啶及其衍生物的 Bohlmann 峰(厘米$^{-1}$)

	ν_{C-D}		吸收峰强度比
	反式(直立氘)	交叉式(平展氘)	(反式/交叉式)
H, D{ N }H, D i—Pr	2050	2160	1.18
H, D{ N }H, D CH_3	2050	2150	1.05
H,D{ N H }H,D	2050	2150	0.69

部分氘代的 N-异丙基六氢吡啶在四氯化碳溶液中所测量的 C—D 键伸缩振动峰 ν_{C-D}(反式)比 ν_{C-D}(交叉式)强 1.18倍．异丙基足够大，在六元椅式构象中只能在平伏键上，将其作为 100% 计算，可推知 N—Me 和N—H 衍生物的异构体比例如下：



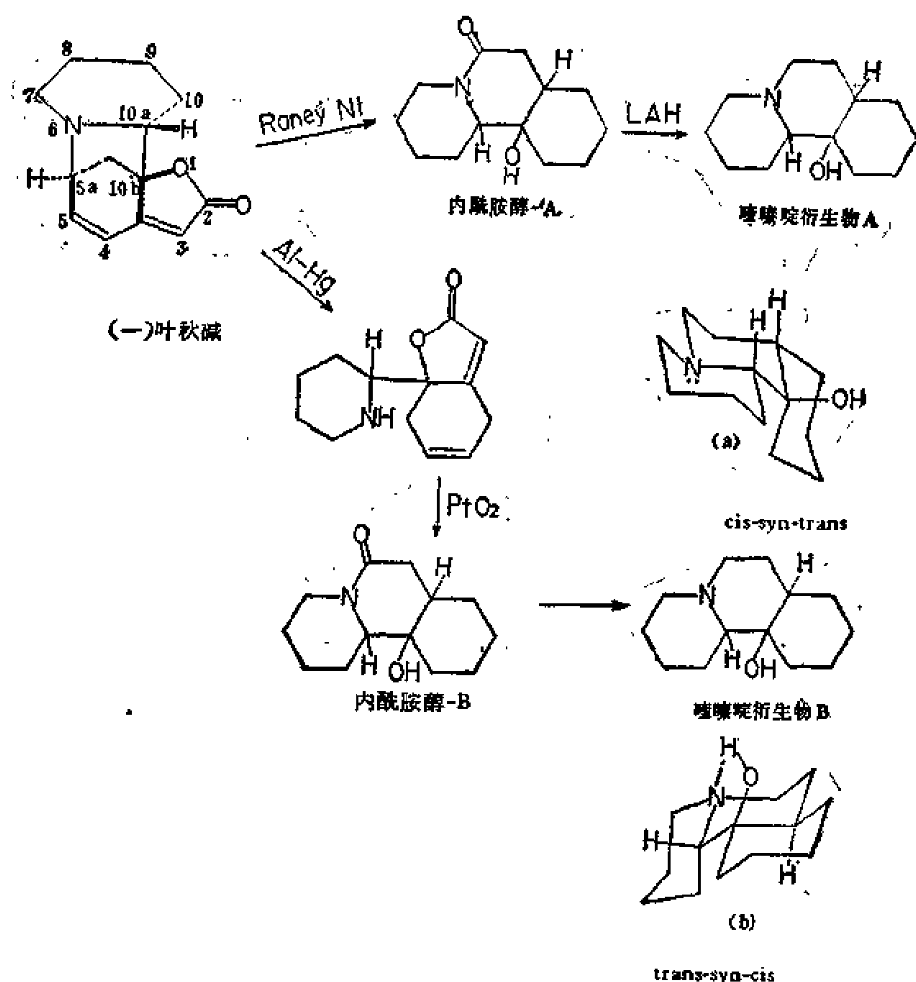
有效体积大小顺序是 $CH_3 \gg H > N:$.

因此红外光谱中如在 2800—2700 厘米$^{-1}$区有峰就表明 α—H 和 N 上孤电子对处于对迫位平面 (antiperiplanar) 关系，但亦有例外 [*J. Am. Chem. Soc.*, 92,4922 (1970)].

值得提醒注意的是无 Bohlmann 峰并不能完全排除反式结构，因为分子稍有扭变就会引起吸收峰波数的变动，如反式 4，10-H-4-甲基喹嗪啶的波数稍高 [*J. Chem. Soc.*, 6797 (1965)]，尤其是非喹嗪啶类的体系更宜慎重 [*Tetrahedron Letter*, 1611(1965)]. 最好能同氢核磁共振谱结合起来考察.

18-3 一 叶 秋 碱

左旋叶秋碱具有士的宁样作用. 关于它的构象曾利用 Bohlmann 峰予以确定.



将一叶秋碱在10%KOH溶液蓝尼镍催化下氢化或用铝汞齐降解后用氧化铂催化加氢后可分别得到内酰胺醇-A 和内酰胺醇 B，经氢化锂铝还原为喹嗪啶衍生物 A 和B，在四氯化碳溶液中前者红外光谱中显示出游离羟基 (ν_{OH} 3620 厘米$^{-1}$，双峰，费米共振的结果)和 Bohlmann 峰(2809 和 2682 厘米$^{-1}$)(图 18-4). 后者有分子内缔合羟基(ν_{OH}3505 厘米$^{-1}$),

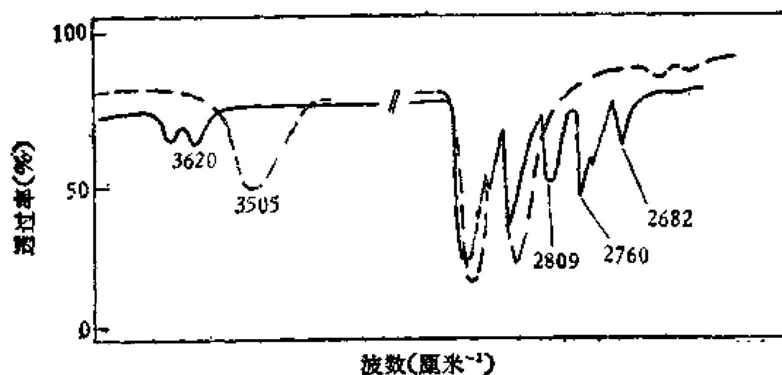
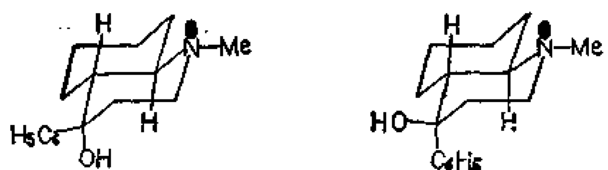


图 18-4 喹喏啶衍生物在 2500 厘米⁻¹以上区内的吸收峰，CCl_4 溶液
实线为喹喏啶衍生物 A；虚线为衍生物 B.

而无 Bohlmann 峰. 按分子模型可推定它们的立体结构分别为 cis-syn-trans (a 式) 和 trans-syn-cis (b 式)，二者 11a—OH 和 11b—H 均是顺式关系，因此在一叶秋碱中 10a—H 和 10b—O— 必为反式关系. C_{10a}—C_{10b} 和 C_{5a}—N 二个键处五元环中，彼此为顺式，结合旋光光谱负柯登效应，其绝对构型如结构式所示.

18-4 八氢喹啉碱 (decahydroquinolines)

Bohlmann 峰扩展到八氢喹啉环系. 1-甲基-4-苯基-反式八氢-4-喹啉醇溴化钾片红外光谱在 2890—2703 厘米⁻¹有多个吸收峰，表明八氢喹啉环是反式骈联，1 位氮原子上孤电子对与相邻骈环碳上氢处直立关系[*J. Med. Chem.*, 9, 455 (1966)].



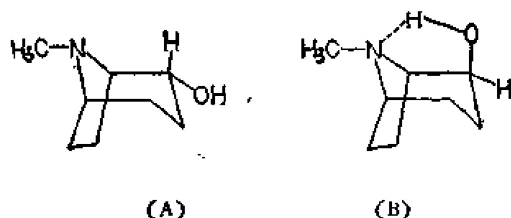
苏联学者报道过 22 个生物碱在 2800—2500 厘米⁻¹ 区内的吸收峰 [химия природных соединений, (2), 200 (1972)]. 环的反转及其它构象转化等会影响到该区峰的数目、波数和强度.

18-5 莨菪烷类生物碱

莨菪烷类生物碱的骨架是由六氢吡啶和四氢吡咯骈联的双环. 在二个环上有不同的取代基，因此化合物的种类较多，今就常见的几种叙述之.

18-5-1 羟基莨菪烷类

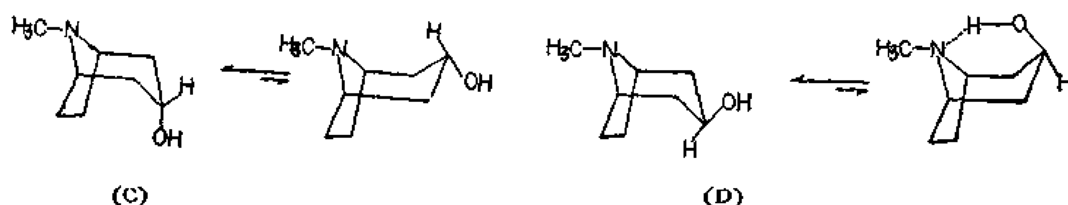
2-羟基莨菪烷有 α 和 β 二种异构体，ν_{OH} 在 3400—3300 厘米⁻¹. α-异构体(A)中羟



(A)　　(B)

变，表明有分子内氢键．由此可以根据红外光谱的羟基峰形及吸收强度与测试溶液浓度之间的关系推定 2 位羟基的构型．例如托品酮-2 用硼氢化钠还原得到的二个产物就是用红外光谱中的羟基峰确定为 2α 和 2β 羟基莨菪烷的．

托品分子中 3 位有羟基同样有 α(C) 和 β(D) 二种异构体，后者名假托品．而且六氢



(C)　　(D)

吡啶环还有椅式和船式二种构象． 在不同的溶剂中二种羟基峰的波数见表 18-3．在同一种相中直立羟基峰波数略高于平伏羟基的波数，相差 5 厘米$^{-1}$左右．峰的形状亦不同，在稀的四氯化碳溶液中，直立羟基是高度对称的单尖峰．平伏羟基为未完全分开的双峰，

表 18-3　托品醇异构体羟基峰波数[1)]（厘米$^{-1}$）

	ν_{OH}		
	CCl_4	CS_2	CH_2Cl_2
托品(tropine)	3626	3613	3627
假托品(ϕ-tropine)	3621	3609	3623
$\Delta\nu$(托品-假托品)	5	4	4

1) 溶液浓度为 $2\times10^{-3}M$，光栅．

峰的二侧不对称为其特征． 由于假托品在表 18-3 中所列的浓度下见不到分子内氢键缔合的羟基峰，因此应为椅式构象，船式占的比例少于 2%． 假托品的 X 光晶体衍射研究证明为椅式．

二个异构体(C 和 D)的 ν_{OH} 波数差别虽不大，但是碳氧单键的伸缩振动峰 (ν_{C-OH})有明显的差别． 直立羟基的 ν_{C-OH} 在 1040—1047 厘米$^{-1}$区． 平伏羟基在 1057—1071 厘米$^{-1}$区，二者相差 17—25 厘米$^{-1}$，可参看表 18-4．此乃与 3-羟基 -5α- 甾体化合物相似，3α-羟基甾体的 ν_{C-O} 在 1000 厘米$^{-1}$，3β 羟基甾体在 1040 厘米$^{-1}$，二者差 40 厘米$^{-1}$．据此可以推测羟基的立体．例如化合物 E 用硼氢化钠还原，一个产物的 ν_{C-O} 在 1047 厘米$^{-1}$，另一个在 1064 厘米$^{-1}$，由此肯定前者为直立羟基（化合物 F)，后者为平伏羟基（化合物G)．

表 18-4　N-取代的 3α 和 3β 降托品醇的特征峰(厘米⁻¹)

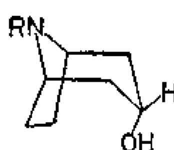


取代基	相	羟基立体	OH		—CH—		CN	
			ν_{OH}	$\nu_{\equiv C-O}$	$\nu_{\equiv C-H}$	$\delta_{\equiv C-H}$		
$-CH_3$	纯液	a[1]	(3350)[2]	1046	2810	(1339)	1137	(1015)
	同上	e[1]	3300	1065	2880	1350	1130	1014
$-H$	KBr	a	3280	1043	(2870)	1340	1130	1008
	同上	e	3380	1061	(2860)	1337	1125	1015
$-CN$	KBr	a	3410	1040	2865	1339	1138	1007
	同上	e	3420	1071	2855	1350	1129	1017
$-CONH_2$	KBr	e	(3190)	1057	2880	1351	1124	1008
$-CH_2CH_2OH$	KBr	a	3300	1045	2855	1345	1122	1014
	液体	e	3320	1060	(2870)	1348	1127	1013
$-CH_2COOC_2H_5$	纯液	a	3380	1046	(2875)	1342	1132	—
	同上	e	3350	1065	2875	1347	1113	1015
$-CH_2COOH$	KBr	a	3360	1035	2920	1345	(1109)	1017
$-CH(CH_3)COOC_2H_5$	KBr	a	3300	1047	2885	1342	1137	1015
	液体	e	3340	1064	2875	1347	1145	1015
$-CH(CH_3 \cdot CH_3I)COOC_2H_5$	KBr	a	3350	1047	2880	1341	1143	1005
	同上	e	3325	1075	(2880)	1344	1137	1009
$-CH(CH_2CH_2SCH_3)COOC_2H_5$	KBr	a	3230	1043	2875	1340	—	—
	液体	e	3350	1063	(2870)	1347	—	1012

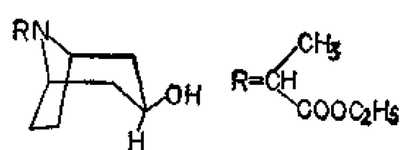
1) a 为直立，e 为平伏；
2) 括号内数值表示弱峰.



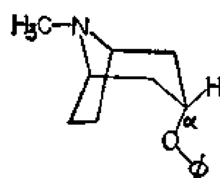
(E)

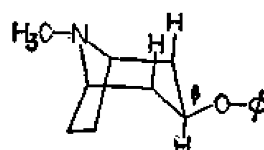


(F)



(G)





ν_{C-O-C}　(H) 946 厘米⁻¹　　(I) 1009 厘米⁻¹

由于 ν_{C-O} 峰处于指纹区，不易指定．可靠的办法是将二个异构体同时作图对比．如托品和假托品的 ν_{C-OH} 峰分别位于 958和 1020 厘米⁻¹处，相差 62 厘米⁻¹．据此可以确定其它莨菪烷衍生物的 C_3 立体构型．如莨菪烷-3-苯基醚的二个异构体(H)和(I)醚键伸缩

振动峰除 1045 和 1245 厘米$^{-1}$相同外，第三个峰分别位于 946 和 1009 厘米$^{-1}$、相差 63 厘米$^{-1}$，与托品和假托品的差值相同，据此确定异构体(H)为 α-醚键，异构体(I)为 β 醚键。此推定与 NMR 相符：异构体(H)C_3—Hδ 4.65ppm，为 AA'BB'X 系统的 X 部分，J=9.8Hz；异构体 (I) C_3—H δ4.48ppm，有同邻位双直立氢之间的偶合常数，J=17.4Hz [*J. chem. soc.* (*B*), 2149(1971)]。

基于托品和假托品的 ν_{C-O} 单键伸缩振动峰离得比较远，彼此无干扰，因此可以用它们作托品、假托品和托品酮混合物的定量分析，精确度为 ±3%。

18-5-2 托品酮类

托品酮及其衍生物的羰基特征峰如果出现在 1708—1720 厘米$^{-1}$区，与环己酮的羰基波数接近 ($\nu_{C=O}$ 1705—1725 厘米$^{-1}$)，可推定分子中的酮基位于六氢吡啶环上。若是羰基峰出现在高波数区，落人环戊酮 ($\nu_{C=O}$ 1740—1750 厘米$^{-1}$)的范围，则酮基处于四氢吡咯环上，即 6 或 7 位。表 18-5 和 18-6 列出不同位置的酮基峰波数。

表 18-5 托品酮类的 $\rangle$C=O 伸缩振动频率(厘米$^{-1}$)

$\rangle$C=O位置	化合物名称	酮基峰范围	
		环戊酮	环己酮
		1745—1749	1706—1720
3	2β-溴代托品酮-3		1722(CS_2)
3	托品酮-3		1722(研糊)，1718(CS_2)
3	6-羟基-托品酮-3		1705(研糊)，1715(CCl_4)
3	6-羟基-7-乙酰基托品酮-3		1703(CH_2Cl_2)
2	L(+)-托品酮-2		1718($CHCl_3$ 或液体)
2	L(+)-托品酮-2碘甲烷季盐		{1736(研糊)，1737(纯液) {1727(同上)[1]
2	托品酮-2		{1730(CCl_4)，1723(CS_2) {1740(CCl_4)[1]
6	托品酮-6	1750(纯液)，1752(CCl_4)	
6	托品酮-6 碘甲烷季盐	1778(研糊)	

1) 不同文献报道数据。

如果六氢吡啶环上增加电负性基团， 3 位酮基的波数向高波数移动。强电负性取代基将促使其越出环己酮的范围而接近或进人环戊酮的范围，遇到这类情况在分析图谱时要考虑周到。例如下列诸化合物的酮基波数均在 1740 厘米$^{-1}$以上。

酮基邻位的活泼亚甲基峰位于 1393—1415 厘米$^{-1}$区，为中等强度吸收峰。

还有次甲基即 1 和 5 位的 C—H 键，因与氮原子直接相连，吸收峰加强，使 $\nu_{\equiv C-H}$，$\delta_{\equiv C-H}$ 及 ν_{C-N} 等均可指认。氮上不同取代基的降托品酮衍生物的数据列于表 18-6。

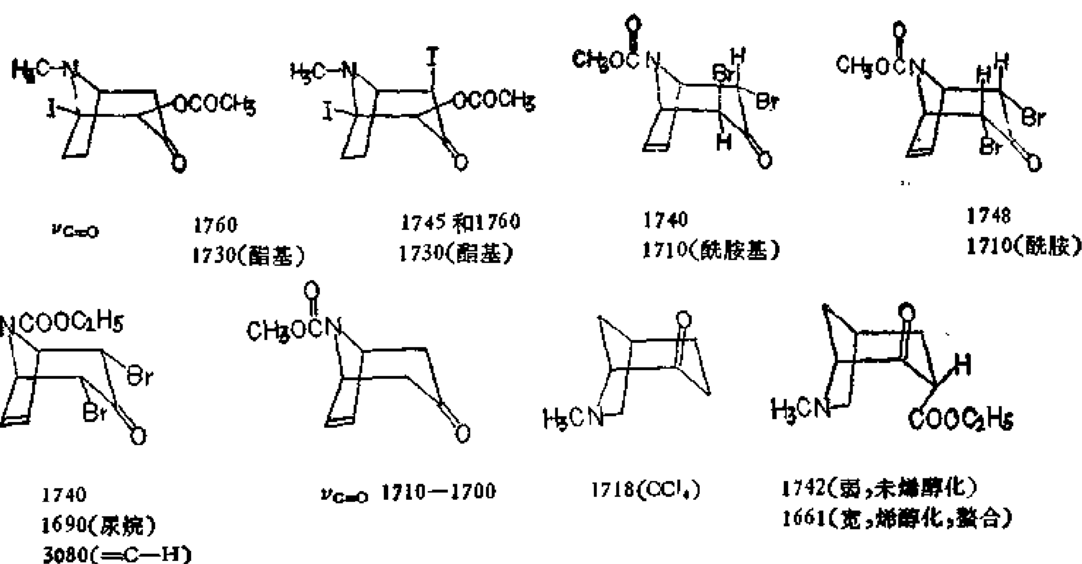


表 18-6　N-取代基的降托品酮-3 特征峰数据(厘米$^{-1}$)

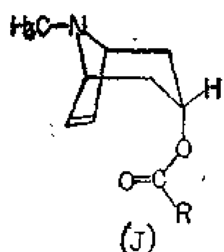
R 取代基	$\nu_{C=O}$	活泼亚甲基	次甲基		ν_{C-N}	ν_{C-O}	其　它
		δ_{COCH_2}	$\nu_{\equiv C-H}$	$\delta_{\equiv C-H}$			
$-CH_2COOH$[1)]	1715	1414	2890	(1326)	1004	1631,1370	
$-CH(CH_3)COOH$[1)]	1726	1413	2895	1351	1001	1620,1374	
$-CH(CH_2CH_2SCH_3)COOH$[1)]	1721	1402	2880	1358	996	1632,1373	
$-CH(CH_3)COOC_2H_5$	1715	1412	2880	1347	1005		1742(酯)
$-CH(CH_2CH_2SCH_3)COOC_2H_5$	1725	(1420)	(2875)	1348	1005		1739(酯)
$-CH_2COOCH_2C_6H_5$	1714	1393	2880	1350	1007		1745(酯)
$-CH_2COOC_2H_5$	1714	1400	2880	1348	1007		1747(酯)
$-CH_2COOCH_3$	1713	1409	2880	1349	1008		1749(酯)
$-CH_2CH_2OH$	1709	1407	2860	1348	1006	1049	
$-CN$[1)]	1713	1403,1415	2890	1351	999		2205($\nu_{C\equiv N}$)
$-H$	1708	1398	2880	1335	1006		3260(ν_{NH})
$-CH_3$	1709	1409	2875	1347	1006		

1)为 KBr 片,其余均为液膜.

18-5-3　托品酯类

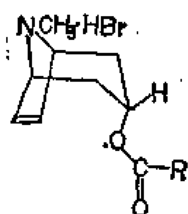
抗胆碱药大多为托品酯类化合物. 3 位酯羰基吸收峰($\nu_{C=O}$)在 1735 厘米$^{-1}$附近. 当羰

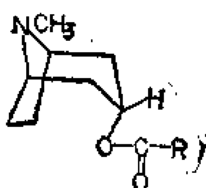
基与双键共轭后移向低波数区(～1720 厘米$^{-1}$)．四氢吡咯环的 6,7 位是双键时，它虽与 3 位酯基相隔的化学键甚多，但X光晶体衍射的结果表明 3 位酯链处于骈环桥下[如(J)

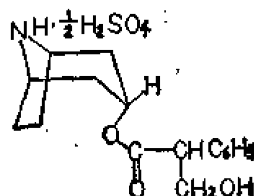


(J)

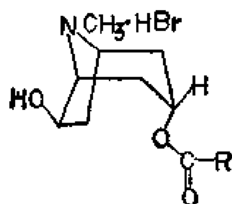
式所示]，它们在空间很接近，彼此的 π 电子云有所交盖，使 $\nu_{C=O}$ 低至 1700 厘米$^{-1}$[药学学报，16，767(1981)]．兹将各类莨菪烷的羰基特征峰数据(厘米$^{-1}$)列下供参考．

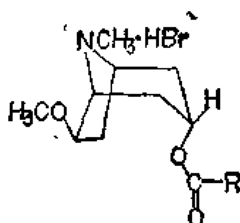


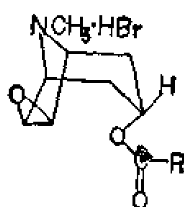




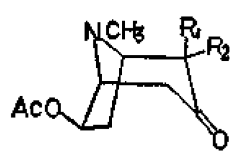
R	ν	R	ν	ν
R=—C(=CH$_2$)C$_6$H$_5$	1700 1200(C—O)	R=—C(CH$_3$)=C(CH$_3$)—H	1709	1727 1026(C—O)
R=—CH(CH$_2$OH)C$_6$H$_5$	1720(碱) 3400 3150(OH)	R=—C(=O)—C$_6$H$_5$	1718	
R=—CH$_2$C$_6$H$_5$	1721			

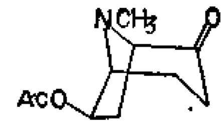


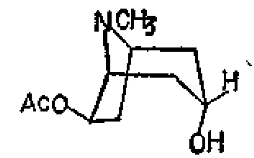


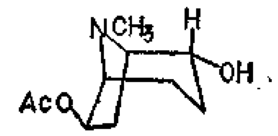


R	ν	R	ν	R	ν
R=CH$_3$	1735 1250(C—O)	R=—CH—CHC$_6$H$_5$ (—O— 环氧)	1705 1179(C—O)	R=—C(=CH$_2$)—C$_6$H$_5$	1702
R=—CH(CH$_2$OH)C$_6$H$_5$	1730(左旋体) 1740(消旋体，碱)	R=—CH=CHC$_6$H$_5$	1708 (HCl 盐)	R=—C(OH)(CH$_3$)—C$_6$H$_5$	1735 3500 3400 (OH)
R=—C(=CH$_2$)—C$_6$H$_5$	1712 1626(C=C) 3160(OH) 1337 1198 (C—O)	R=—CH(OH)C$_6$H$_5$	1750 1185(C—O)	R=—C(OH)(CH$_2$OH)—C$_6$H$_5$	1740(无水) 1705(结晶水) 1752(CH$_3$Br 季盐)
		R=—CH(CH$_2$OH)C$_6$H$_5$	1740 1180(C—O)		









$R_1=R_2=H$	1709	1725	3279(OH)	3150(OH)
	1739, 1250 酰基	1746, 1275 酰基	1739, 1250 酰基	1724, 1718 酰基
$R_1=H, R_2=Br$	1740			
	1740, 1230 酰基			
$R_1=OH, R_2=H$	1710			
	3080(OH)			
	1736, 1243 酰基			

主 要 参 考 书

[1] L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 3rd ed., Champman and Hall, London (1975).

[2] L. J. Bellamy, "Advances in Infra-red Group Frequencies", Methuen, London (1968).

[3] A. D. Cross, R. A. Jones, "An Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy", 3rd ed., Butter-Worths, London (1969).

[4] K. Nakanishi, P. H. Solomon, "Infra-red Absorption Spectroscopy", 2nd ed., Holden-Day (1977).

[5] D. Dolphin, A. E. Wick, "Tabulation of Infrared Spectral Data", John Wiley and Sons (1977).

[6] C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich Chemical Co., Milwaukee (1970).

[7] Association of Official Analytical Chemists, "Infrared and Ultraviolet Spectra of Some Compounds of Pharmaceutical Interest", rev. ed., Washington (1972).

附录　波数波长换算表

波长（微米）	波数（厘米$^{-1}$）									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.0	5000	4975	4950	4926	4902	4878	4854	4831	4808	4785
2.1	4762	4739	4717	4695	4673	4651	4630	4608	4587	4566
2.2	4545	4525	4505	4484	4464	4444	4425	4405	4386	4367
2.3	4348	4329	4310	4292	4274	4255	4237	4219	4202	4184
2.4	4167	4149	4132	4115	4098	4082	4065	4049	4032	4016
2.5	4000	4984	3968	3953	3937	3922	3906	3891	3876	3861
2.6	3846	3831	3817	3802	3788	3774	3759	3745	3731	3717
2.7	3704	3690	3676	3663	3650	3636	3623	3610	3597	3584
2.8	3571	3559	3546	3534	3521	3509	3497	3484	3472	3460
2.9	3448	3436	3425	3413	3401	3390	3378	3367	3356	3344
3.0	3333	3322	3311	3300	3289	3279	3268	3257	3247	3236
3.1	3226	3215	3205	3195	3185	3175	3165	3155	3145	3135
3.2	3125	3115	3106	3096	3086	3077	3067	3058	3049	3040
3.3	3030	3021	3012	3003	2994	2985	2976	2967	2959	2950
3.4	2941	2933	2924	2915	2907	2899	2890	2882	2874	2865
3.5	2857	2849	2841	2833	2825	2817	2809	2801	2793	2786
3.6	2778	2770	2762	2755	2747	2740	2732	2725	2717	2710
3.7	2703	2695	2688	2681	2674	2667	2660	2653	2646	2639
3.8	2632	2625	2618	2611	2604	2597	2591	2584	2577	2571
3.9	2564	2558	2551	2545	2538	2532	2525	2519	2513	2506
4.0	2500	2494	2488	2481	2475	2469	2463	2457	2451	2445
4.1	2439	2433	2427	2421	2415	2410	2404	2398	2392	2387
4.2	2381	2375	2370	2364	2358	2353	2347	2342	2336	2331
4.3	2326	2320	2315	2309	2304	2299	2294	2288	2283	2278
4.4	2273	2268	2262	2257	2252	2247	2242	2237	2232	2227
4.5	2222	2217	2212	2208	2203	2198	2193	2188	2183	2179
4.6	2174	2169	2165	2160	2155	2151	2146	2141	2137	2132
4.7	2128	2123	2119	2114	2110	2105	2101	2096	2092	2088
4.8	2083	2079	2075	2070	2066	2062	2058	2053	2049	2045
4.9	2041	2037	2033	2028	2024	2020	2016	2012	2008	2004
5.0	2000	1996	1992	1988	1984	1980	1976	1972	1969	1965
5.1	1961	1957	1953	1949	1946	1942	1938	1934	1931	1927
5.2	1923	1919	1916	1912	1908	1905	1901	1898	1894	1890
5.3	1887	1883	1880	1876	1873	1869	1866	1862	1859	1855
5.4	1852	1848	1845	1842	1838	1835	1832	1828	1825	1821
5.5	1818	1815	1812	1808	1805	1802	1799	1795	1792	1789
5.6	1786	1783	1779	1776	1773	1770	1767	1764	1761	1757
5.7	1754	1751	1748	1745	1742	1739	1736	1733	1730	1727
5.8	1724	1721	1718	1715	1712	1709	1706	1704	1701	1698
5.9	1695	1692	1689	1686	1684	1681	1678	1675	1672	1669
6.0	1667	1664	1661	1658	1656	1653	1650	1647	1645	1642
6.1	1639	1637	1634	1631	1629	1626	1623	1621	1618	1616
6.2	1613	1610	1608	1605	1603	1600	1597	1595	1592	1590
6.3	1587	1585	1582	1580	1577	1575	1572	1570	1567	1565
6.4	1563	1560	1558	1555	1553	1550	1548	1546	1543	1541
6.5	1538	1536	1534	1531	1529	1527	1524	1522	1520	1517
6.6	1515	1513	1511	1508	1506	1504	1502	1499	1497	1495
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

波长（微米）	波数（厘米⁻¹） 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6.7	1493	1490	1488	1486	1484	1481	1479	1477	1475	1473
6.8	1471	1468	1466	1464	1462	1460	1458	1456	1453	1451
6.9	1449	1447	1445	1443	1441	1439	1437	1435	1433	1431
7.0	1429	1427	1425	1422	1420	1418	1416	1414	1412	1410
7.1	1408	1406	1404	1403	1401	1399	1397	1395	1393	1391
7.2	1389	1387	1385	1383	1381	1379	1377	1376	1374	1372
7.3	1370	1368	1366	1364	1362	1361	1359	1357	1355	1353
7.4	1351	1350	1348	1346	1344	1342	1340	1339	1337	1335
7.5	1333	1332	1330	1328	1326	1325	1323	1321	1319	1318
7.6	1316	1314	1312	1311	1309	1307	1305	1304	1302	1300
7.7	1299	1297	1295	1294	1292	1290	1289	1287	1285	1284
7.8	1282	1280	1279	1277	1276	1274	1272	1271	1269	1267
7.9	1266	1264	1263	1261	1259	1258	1256	1255	1253	1252
8.0	1250	1248	1247	1245	1244	1242	1241	1239	1233	1236
8.1	1235	1233	1232	1230	1229	1227	1225	1224	1222	1221
8.2	1220	1218	1217	1215	1214	1212	1211	1209	1208	1206
8.3	1205	1203	1202	1200	1199	1198	1196	1195	1193	1192
8.4	1190	1189	1188	1186	1185	1183	1182	1181	1179	1178
8.5	1176	1175	1174	1172	1171	1170	1168	1167	1166	1164
8.6	1163	1161	1160	1159	1157	1156	1155	1153	1152	1151
8.7	1149	1148	1147	1145	1144	1143	1142	1140	1139	1138
8.8	1136	1135	1134	1133	1131	1130	1129	1127	1126	1125
8.9	1124	1122	1121	1120	1119	1117	1116	1115	1114	1112
9.0	1111	1110	1109	1107	1106	1105	1104	1103	1101	1100
9.1	1099	1098	1096	1095	1094	1093	1092	1091	1089	1088
9.2	1087	1086	1085	1083	1082	1031	1080	1079	1078	1076
9.3	1075	1074	1073	1072	1071	1070	1068	1067	1066	1065
9.4	1064	1063	1062	1060	1059	1058	1057	1056	1055	1054
9.5	1053	1052	1050	1049	1048	1047	1046	1045	1044	1043
9.6	1042	1041	1040	1038	1037	1036	1035	1034	1033	1032
9.7	1031	1030	1029	1028	1027	1026	1025	1024	1022	1021
9.8	1020	1019	1018	1017	1016	1015	1014	1013	1012	1011
9.9	1010	1009	1008	1007	1006	1005	1004	1003	1002	1001
10.0	1000.0	999.0	998.0	997.0	996.0	995.0	994.0	993.0	992.1	991.1
10.1	990.1	989.1	988.1	987.2	986.2	985.2	984.3	983.3	982.3	981.4
10.2	980.4	979.4	978.5	977.5	976.6	975.6	974.7	973.7	972.8	971.8
10.3	970.9	969.9	969.0	968.1	967.1	966.2	965.3	964.3	963.4	962.5
10.4	961.5	960.6	959.7	958.8	957.9	956.9	956.0	955.1	954.2	953.3
10.5	952.4	951.5	950.6	949.7	948.8	947.9	947.0	946.1	945.2	944.3
10.6	943.4	942.5	941.6	940.7	939.8	939.0	938.1	937.2	936.3	935.5
10.7	934.6	933.7	932.8	932.0	931.1	930.2	929.4	928.5	927.6	926.8
10.8	925.9	925.1	924.2	923.4	922.5	921.7	920.8	920.0	919.1	918.3
10.9	917.4	916.6	915.8	914.9	914.1	913.2	912.4	911.6	910.7	909.9
11.0	909.1	908.3	907.4	906.6	905.8	905.0	904.2	903.3	902.5	901.7
11.1	900.9	900.1	899.3	898.5	897.7	896.9	896.1	895.3	894.5	893.7
11.2	892.9	892.1	891.3	890.5	889.7	888.9	888.1	887.3	886.5	885.7
11.3	885.0	884.2	883.4	882.6	881.8	881.1	880.3	879.5	878.7	878.0
11.4	877.2	876.4	875.7	874.9	874.1	873.4	872.6	871.8	871.1	870.3
11.5	869.6	868.8	868.1	867.3	866.6	865.8	865.1	864.3	863.6	862.8
11.6	862.1	861.3	860.6	859.8	859.1	858.4	857.6	856.9	856.2	855.4
11.7	854.7	854.0	853.2	852.5	851.8	851.1	850.3	849.6	848.9	848.2
11.8	847.5	846.7	846.0	845.3	844.6	843.9	843.2	842.5	841.8	841.0
11.9	840.3	839.6	838.9	838.2	837.5	836.8	836.1	835.4	834.7	834.0
12.0	833.3	832.6	831.9	831.3	830.6	829.9	829.2	828.5	827.8	827.1
12.1	826.4	825.8	825.1	824.4	823.7	823.0	822.4	821.7	821.0	820.3
12.2	819.7	819.0	818.3	817.7	817.0	816.3	815.7	815.0	814.3	813.7
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

波长(微米)	波数(厘米⁻¹)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12.3	813.0	812.3	811.7	811.0	810.4	809.7	809.1	808.4	807.8	807.1
12.4	806.5	805.8	805.2	804.5	803.9	803.2	802.6	801.9	801.3	800.6
12.5	800.0	799.4	798.7	798.1	797.4	796.8	796.2	795.5	794.9	794.3
12.6	793.7	793.0	792.4	791.8	791.1	790.5	789.9	789.3	788.6	788.0
12.7	787.4	786.8	786.2	785.5	784.9	784.3	783.7	783.1	782.5	781.9
12.8	781.3	780.6	780.0	779.4	778.8	778.2	777.6	777.0	776.4	775.8
12.9	775.2	774.6	774.0	773.4	772.8	772.2	771.6	771.0	770.4	769.8
13.0	769.2	768.6	768.0	767.5	766.9	766.3	765.7	765.1	764.5	763.9
13.1	763.4	762.8	762.2	761.6	761.0	760.5	759.9	759.3	758.7	758.2
13.2	757.6	757.0	756.4	755.9	755.3	754.7	754.1	753.6	753.0	752.4
13.3	751.9	751.3	750.8	750.2	749.6	749.1	748.5	747.9	747.4	746.8
13.4	746.3	745.7	745.2	744.6	744.0	743.5	742.9	742.4	741.8	741.3
13.5	740.7	740.2	739.6	739.1	738.6	738.0	737.5	736.9	736.4	735.8
13.6	735.3	734.8	734.2	733.7	733.1	732.6	732.1	731.5	731.0	730.5
13.7	729.9	729.4	728.9	728.3	727.8	727.3	726.7	726.2	725.7	725.2
13.8	724.6	724.1	723.6	723.1	722.5	722.0	721.5	721.0	720.5	719.9
13.9	719.4	718.9	718.4	717.9	717.4	716.8	716.3	715.8	715.3	714.8
14.0	714.3	713.8	713.3	712.8	712.3	711.7	711.2	710.7	710.2	709.7
14.1	709.2	708.7	708.2	707.7	707.2	706.7	706.2	705.7	705.2	704.7
14.2	704.2	703.7	703.2	702.7	702.2	701.8	701.3	700.8	700.3	699.8
14.3	699.3	698.8	698.3	697.8	697.4	696.9	696.4	695.9	695.4	694.9
14.4	694.4	694.0	693.5	693.0	692.5	692.0	691.6	691.1	690.6	690.1
14.5	689.7	689.2	688.7	688.2	687.8	687.3	686.8	686.3	685.9	685.4
14.6	684.9	684.5	684.0	683.5	683.1	682.6	682.1	681.7	681.2	680.7
14.7	680.3	679.8	679.3	678.9	678.4	678.0	677.5	677.0	676.6	676.1
14.8	675.7	675.2	674.8	674.3	673.9	673.4	672.9	672.5	672.0	671.6
14.9	671.1	670.7	670.2	669.8	669.3	668.9	668.4	668.0	667.6	667.1
15.0	666.7	666.2	665.8	665.3	664.9	664.5	664.0	663.6	663.1	662.7
15.1	662.3	661.8	661.4	660.9	660.5	660.1	659.6	659.2	658.8	658.3
15.2	657.9	657.5	657.0	656.6	656.2	655.7	655.3	654.9	654.5	654.0
15.3	653.6	653.2	652.7	652.3	651.9	651.5	651.0	650.6	650.2	649.8
15.4	649.4	648.9	648.5	648.1	647.7	647.2	646.8	646.4	646.0	645.6
15.5	645.2	644.7	644.3	643.9	643.5	643.1	642.7	642.3	641.8	641.4
15.6	641.0	640.6	640.2	639.8	639.4	639.0	638.6	638.2	637.8	637.3
15.7	636.9	636.5	636.1	635.7	635.3	634.9	634.5	634.1	633.7	633.3
15.8	632.9	632.5	632.1	631.7	631.3	630.9	630.5	630.1	629.7	629.3
15.9	628.9	628.5	628.1	627.7	627.4	627.0	626.6	626.2	625.8	625.4
16.0	625.0	624.6	624.2	623.8	623.4	623.1	622.7	622.3	621.9	621.5
16.1	621.1	620.7	620.3	620.0	619.6	619.2	618.8	618.4	618.0	617.7
16.2	617.3	616.9	616.5	616.1	615.8	615.4	615.0	614.6	614.3	613.9
16.3	613.5	613.1	612.7	612.4	612.0	611.6	611.2	610.9	610.5	610.1
16.4	609.8	609.4	609.0	608.6	608.3	607.9	607.5	607.2	606.8	606.4
16.5	606.1	605.7	605.3	605.0	604.6	604.2	603.9	603.5	603.1	602.8
16.6	602.4	602.0	601.7	601.3	601.0	600.6	600.2	599.9	599.5	599.2
16.7	598.8	598.4	598.1	597.7	597.4	597.0	596.7	596.3	595.9	595.6
16.8	595.2	594.9	594.5	594.2	593.8	593.5	593.1	592.8	592.4	592.1
16.9	591.7	591.4	591.0	590.7	590.3	590.0	589.6	589.3	588.9	588.6
17.0	588.2	587.9	587.5	587.2	586.9	586.5	586.2	585.8	585.5	585.1
17.1	584.8	584.5	584.1	583.8	583.4	583.1	582.8	582.4	582.1	581.7
17.2	581.4	581.1	580.7	580.4	580.0	579.7	579.4	579.0	578.7	578.4
17.3	578.0	577.7	577.4	577.0	576.7	576.4	576.0	575.7	575.4	575.0
17.4	574.7	574.4	574.1	573.7	573.4	573.1	572.7	572.4	572.1	571.8
17.5	571.4	571.1	570.8	570.5	570.1	569.8	569.5	569.2	568.8	568.5
17.6	568.2	567.9	567.5	567.2	566.9	566.6	566.3	565.9	565.6	565.3
17.7	565.0	564.7	564.3	564.0	563.7	563.4	563.1	562.7	562.4	562.1
17.8	561.8	561.5	561.2	560.9	560.5	560.2	559.9	559.6	559.3	559.0
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

波长(微米)	波数(厘米⁻¹)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
17.9	558.7	558.3	558.0	557.7	557.4	557.1	556.8	556.5	556.2	555.9
18.0	555.6	555.2	554.9	554.6	554.3	554.0	553.7	553.4	553.1	552.8
18.1	552.5	552.2	551.9	551.6	551.3	551.0	550.7	550.4	550.1	549.8
18.2	549.5	549.1	548.8	548.5	548.2	547.9	547.6	547.3	547.0	546.7
18.3	546.4	546.1	545.9	545.6	545.3	545.0	544.7	544.4	544.1	543.8
18.4	543.5	543.2	542.9	542.6	542.3	542.0	541.7	541.4	541.1	540.8
18.5	540.5	540.2	540.0	539.7	539.4	539.1	538.8	538.5	538.2	537.9
18.6	537.6	537.3	537.1	536.8	536.5	536.2	535.9	535.6	535.3	535.0
18.7	534.8	534.5	534.2	533.9	533.6	533.3	533.0	532.8	532.5	532.2
18.8	531.9	531.6	531.3	531.1	530.8	530.5	530.2	529.9	529.7	529.4
18.9	529.1	528.8	528.5	528.3	528.0	527.7	527.4	527.1	526.9	526.6
19.0	526.3	526.0	525.8	525.5	525.2	524.9	524.7	524.4	524.1	523.8
19.1	523.6	523.3	523.0	522.7	522.5	522.2	521.9	521.6	521.4	521.1
19.2	520.8	520.6	520.3	520.0	519.8	519.5	519.2	518.9	518.7	518.4
19.3	518.1	517.9	517.6	517.3	517.1	516.8	516.5	516.3	516.0	515.7
19.4	515.5	515.2	514.9	514.7	514.4	514.1	513.9	513.6	513.3	513.1
19.5	512.8	512.6	512.3	512.0	511.8	511.5	511.2	511.0	510.7	510.5
19.6	510.2	509.9	509.7	509.4	509.2	508.9	508.6	508.4	508.1	507.9
19.7	507.6	507.4	507.1	506.8	506.6	506.3	506.1	505.8	505.6	505.3
19.8	505.1	504.8	504.5	504.3	504.0	503.8	503.5	503.3	503.0	502.8
19.9	502.5	502.3	502.0	501.8	501.5	501.3	501.0	500.8	500.5	500.3
20.0	500.0	499.8	499.5	499.3	499.0	498.8	498.5	498.3	498.0	497.8
20.1	497.5	497.3	497.0	496.8	496.5	496.3	496.0	495.8	495.5	495.3
20.2	495.0	494.8	494.6	494.3	494.1	493.8	493.6	493.3	493.1	492.9
20.3	492.6	492.4	492.1	491.9	491.6	491.4	491.2	490.9	490.7	490.4
20.4	490.2	490.0	489.7	489.5	489.2	489.0	488.8	488.5	488.3	488.0
20.5	487.8	487.6	487.3	487.1	486.9	486.6	486.4	486.1	485.9	485.7
20.6	485.4	485.2	485.0	484.7	484.5	484.3	484.0	483.8	483.6	483.3
20.7	483.1	482.9	482.6	482.4	482.2	481.9	481.7	481.5	481.2	481.0
20.8	480.8	480.5	480.3	480.1	479.8	479.6	479.4	479.2	478.9	478.7
20.9	478.5	478.2	478.0	477.8	477.6	477.3	477.1	476.9	476.6	476.4
21.0	476.2	476.0	475.7	475.5	475.3	475.1	474.8	474.6	474.4	474.2
21.1	473.9	473.7	473.5	473.3	473.0	472.8	472.6	472.4	472.1	471.9
21.2	471.7	471.5	471.3	471.0	470.8	470.6	470.4	470.1	469.9	469.7
21.3	469.5	469.3	469.0	468.8	468.6	468.4	468.2	467.9	467.7	467.5
21.4	467.3	467.1	466.9	466.6	466.4	466.2	466.0	465.8	465.5	465.3
21.5	465.1	464.9	464.7	464.5	464.3	464.0	463.8	463.6	463.4	463.2
21.6	463.0	462.7	462.5	462.3	462.1	461.9	461.7	461.5	461.3	461.0
21.7	460.8	460.6	460.4	460.2	460.0	459.8	459.6	459.3	459.1	458.9
21.8	458.7	458.5	458.3	458.1	457.9	457.7	457.5	457.2	457.0	456.8
21.9	456.6	456.4	456.2	456.0	455.8	455.6	455.4	455.2	455.0	454.8
22.0	454.5	454.3	454.1	453.9	453.7	453.5	453.3	453.1	452.9	452.7
22.1	452.5	452.3	452.1	451.9	451.7	451.5	451.3	451.1	450.9	450.7
22.2	450.5	450.2	450.0	449.8	449.6	449.4	449.2	449.0	448.8	448.6
22.3	448.4	448.2	448.0	447.8	447.6	447.4	447.2	447.0	446.8	446.6
22.4	446.4	446.2	446.0	445.8	445.6	445.4	445.2	445.0	444.8	444.6
22.5	444.4	444.2	444.0	443.9	443.7	443.5	443.3	443.1	442.9	442.7
22.6	442.5	442.3	442.1	441.9	441.7	441.5	441.3	441.1	440.9	440.7
22.7	440.5	440.3	440.1	439.9	439.8	439.6	439.4	439.2	439.0	438.8
22.8	438.6	438.4	438.2	438.0	437.8	437.6	437.4	437.3	437.1	436.9
22.9	436.7	436.5	436.3	436.1	435.9	435.7	435.5	435.4	435.2	435.0
23.0	434.8	434.6	434.4	434.2	434.0	433.8	433.7	433.5	433.3	433.1
23.1	432.9	432.7	432.5	432.3	432.2	432.0	431.8	431.6	431.4	431.2
23.2	431.0	430.8	430.7	430.5	430.3	430.1	429.9	429.7	429.6	429.4
23.3	429.2	429.0	428.8	428.6	428.4	428.3	428.1	427.9	427.7	427.5
23.4	427.4	427.2	427.0	426.8	426.6	426.4	426.3	426.1	425.9	425.7
23.5	425.5	425.4	425.2	425.0	424.8	424.6	424.4	424.3	424.1	423.9
23.6	423.7	423.5	423.4	423.2	423.0	422.8	422.7	422.5	422.3	422.1
23.7	421.9	421.8	421.6	421.4	421.2	421.1	420.9	420.7	420.5	420.3
23.8	420.2	420.0	419.8	419.6	419.5	419.3	419.1	418.9	418.8	418.6
23.9	418.4	418.2	418.1	417.9	417.7	417.5	417.4	417.2	417.0	416.8
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

波长(微米)	波数(厘米⁻¹)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
24.0	416.7	416.5	416.3	416.1	416.0	415.8	415.6	415.5	415.3	415.1
24.1	414.9	414.8	414.6	414.4	414.3	414.1	413.9	413.7	413.6	413.4
24.2	413.2	413.1	412.9	412.7	412.5	412.4	412.2	412.0	411.9	411.7
24.3	411.5	411.4	411.2	411.0	410.8	410.7	410.5	410.3	410.2	410.0
24.4	409.8	409.7	409.5	409.3	409.2	409.0	408.8	408.7	408.5	408.3
24.5	408.2	408.0	407.8	407.7	407.5	407.3	407.2	407.0	406.8	406.7
24.6	406.5	406.3	406.2	406.0	405.8	405.7	405.5	405.4	405.2	405.0
24.7	404.9	404.7	404.5	404.4	404.2	404.0	403.9	403.7	403.6	403.4
24.8	403.2	403.1	402.9	402.7	402.6	402.4	402.3	402.1	401.9	401.8
24.9	401.6	401.4	401.3	401.1	401.0	400.8	400.6	400.5	400.3	400.2
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

索　　引

八　画

九　画

十　画

十一画

十　二　画

十 三 画

十 四 画

十 五 画

十 六 画

十 八 画